

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial

Tese de Doutorado
apresentada a UTFPR
como parte dos requisitos
para obtenção do título de

DOUTOR EM CIÊNCIAS

por

ROSALVO STACIHW

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM XISTO,
CATALISADOR EXAURIDO DE FCC E CARVÃO ATIVADO
EM PÓ**

Banca Examinadora:

Presidente e Orientador:

PROF. DR. FLÁVIO NEVES JUNIOR

UTFPR

Co-orientadora:

PROF^a DR^a LÍVIA M. ASSIS

UTFPR

Examinadores:

PROF^a DR^a MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELAS DE BARROS

UEM

PROF. DR. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR

UFPR

PROF^a DR^a IARA MESSERSCHMIDT

UFPR

DR^a ANA CLÁUDIA FIGUEIRAS PEDREIRA DE CERQUEIRA

CENPES

Curitiba

Julho de 2008

ROSALVO STACHIW

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS EM XISTO, CATALISADOR EXAURIDO DE FCC E CARVÃO
ATIVADO EM PÓ**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na área de concentração de Informática Industrial, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Neves Júnior

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Livia Mari Assis

Curitiba

Julho/2008

Dedicatória

**À Família, especialmente
mulher e filhos pelo apoio
incondicional durante os
estudos.**

Agradecimentos

Quero agradecer a Deus, senhor do universo, pela ajuda em mais esta vitória.

Ao professor Dr. Flávio Neves Junior pela orientação, atenção e pela amizade paternal, sem a qual, certamente não chegaria ao final deste trabalho. A prof. Dra. Livia Mari Assis, pela co-orientação, formação e amizade nos quatro anos de doutorado.

Ao corpo docente do CPGEI pelo aprendizado, em especial: professora Dra. Lúcia Valéria Ramos de Arruda pelas correções e sugestões ao trabalho.

A todos os amigos da UTFPR pela amizade e companheirismo, em especial ao Jean Simão, Luiz Carlos Felizari, Samuel Kahlow e Rodolfo Andrade.

Aos amigos do projeto Efluente Limpo, equipe UTFPR: Marianne Bernardes, Dayanne Mendes, Heloisa Matie, Criatiano Valério; equipe PETROBRAS: Priscilla Florido, Beatrix Martignoni. Vânia M.J. Santiago, Heleno Coimbra, Adriano, Betina e Maristânia. A todos os funcionários da PETROBRAS, SIX e CENPES pela atenção e ajuda na condução deste trabalho.

A todas as pessoas não citadas aqui que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca, por aceitar corrigir e contribuir para este trabalho.

No decorrer destes longos anos de Curitiba, grandes dificuldades foram superadas e não foram poucos os momentos que pensei em desistir de tudo. Alguns personagens tiveram grande contribuição para continuar a caminhada rumo ao título de doutor, são eles: meus queridos irmãos Roberto, Renato e Reinaldo Stachiw, pelo incentivo aos estudos; Prof. Edinaldo de Castro e Silva, pelo incentivo à pesquisa e à vida acadêmica; Prof. T.G.H. Solomons, de Química Orgânica, a quem me socorreu nas horas de agonia matemática; Prof. Eduardo Falabella, por acreditar e qualificar o presente trabalho; PETROBRAS, através da Eng^a. Vânia Santiago, por acreditar no projeto Efluente Limpo e, ao Presidente da República, Luiz Inácio Lula da Silva, pela inspiração na busca do grande sonho, a princípio difícil, mas possível graças a muito trabalho e perseverança.

E, um agradecimento especial aos alicerces da minha vida, meus queridos pais, Pedro Stachiw e Oflia Manchur Stachiw, pelo incentivo e carinho; Rosani Stachiw, amada esposa, pelo amor, paciência, incentivo, e compreensão; aos meus queridos filhos Roger Matheus Stachiw e Rafaela Stachiw, que também foram as inspirações para a conclusão do doutorado.

Esta tese de doutorado tem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT (PRH10-UTFPR-PR).

SUMÁRIO

| | |
|---|--------------|
| Lista de Tabelas..... | xvii |
| Lista de Abreviaturas | xxiii |
| RESUMO | xxv |
| ABSTRACT | xxvii |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 OBJETIVOS | 3 |
| 1.1.1 Objetivo Geral | 3 |
| 1.1.2 Objetivos Específicos | 3 |
| 1.1.2.1 Modelar matematicamente o processo de adsorção e o comportamento hidrúlico do sistema adsorvedor e desenvolver uma ferramenta computacional | 3 |
| 1.1.2.2 Obter parâmetros matemáticos específicos para o processo de adsorção bem como estudar suas propriedades adsorvedoras | 4 |
| 1.1.2.3 Caracterizar química e estruturalmente os adsorventes empregados | 4 |
| 1.2 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO | 4 |
| 1.3 ESTRUTURA DA TESE | 5 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 7 |
| 2.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA POR ADSORÇÃO..... | 7 |
| 2.1.1 Tipos de Adsorção..... | 7 |
| 2.1.2 Características dos Adsorventes..... | 9 |
| 2.1.2.1 Capacidade adsortiva..... | 9 |
| 2.1.2.2 Área superficial | 10 |
| 2.1.2.3 Material extraível | 10 |
| 2.1.2.4 Grupos de superfície..... | 11 |
| 2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA UTILIZADA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO | 12 |
| 2.2.1 Isotermas de Equilíbrios de Adsorção..... | 12 |
| 2.2.1.1 Classificação das isotermas de adsorção | 12 |
| 2.2.1.2 Teorias do equilíbrio de adsorção | 15 |
| 2.2.1.3 Cálculos das constantes de adsorção | 18 |
| 2.2.2 Modelo Cinético: Processo Difusional..... | 20 |
| 2.2.2.1 Mecanismo de transferência externa de massa | 21 |
| 2.2.2.2 Mecanismo de transferência interna de massa | 24 |
| 2.2.2.3 Comportamento hidrúlico do sistema adsorvedor | 28 |
| 2.3 ESTUDOS TERMODINÂMICOS | 36 |
| 2.4 FERRAMENTA COMPUTACIONAL..... | 38 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.5 | ADSORÇÃO EM ADSORVENTES NÃO CONVENCIONAIS | 39 |
| 2.5.1 | Utilização de Adsorventes não Convencionais Empregados na Remoção de Poluentes | 40 |
| 2.5.2 | Utilização de Xisto como Adsorvente na Remoção de Poluentes | 44 |
| 2.5.3 | Adsorventes Não Convencionais Empregados | 50 |
| 2.5.3.1 | Xisto betuminoso..... | 50 |
| 2.5.3.2 | Catalisador exaurido de unidade de Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado (FCC) | 55 |
| 2.6 | ADSORVATOS PRESENTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS | 57 |
| 2.6.1 | Refinarias de Petróleo | 58 |
| 2.6.2 | Unidades Produtoras de Óleo de Xisto | 59 |
| 2.6.3 | Compostos Fenólicos | 60 |
| 2.6.3.1 | Propriedades químicas e toxicidade | 60 |
| 2.7 | SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES | 61 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 67 |
| 3.1 | AMOSTRAS DOS ADSORVENTES | 70 |
| 3.2 | EFLUENTES SINTÉTICOS | 72 |
| 3.2.1 | Corante Azul de Metileno | 72 |
| 3.2.2 | Corante Azul Reativo 5G | 73 |
| 3.2.3 | Fenol..... | 74 |
| 3.3 | EFLUENTES INDUSTRIAIS | 76 |
| 3.3.1 | Efluente Fenólico | 76 |
| 3.3.2 | Efluente Petroquímico..... | 76 |
| 3.3.3 | Caracterização dos Efluentes | 77 |
| 3.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES | 77 |
| 3.4.1 | Determinação do pH e Teor de Cinzas..... | 77 |
| 3.4.2 | Porosidade | 78 |
| 3.4.2.1 | Índice de iodo | 78 |
| 3.4.2.2 | Área superficial, volume e tamanho de poros | 78 |
| 3.4.3 | Análise Estrutural (FTIR)..... | 79 |
| 3.4.4 | Determinação dos Grupos Químicos de Superfície - Método de Boehm | 79 |
| 3.4.5 | Análise Química e Mineralógica..... | 79 |
| 3.4.5.1 | Difração de raios-X | 79 |
| 3.4.5.2 | Fluorescência de Raios – X..... | 80 |
| 3.4.6 | Análise Morfológica..... | 80 |
| 3.4.7 | Classificação de Resíduos – ABNT NBR 10004/2004..... | 80 |
| 3.4.7.1 | Ensaio de solubilização – ABNT NBR 10005/2004..... | 81 |
| 3.4.7.2 | Ensaio de lixiviação – ABNT NBR 10006/2004 | 81 |
| 3.5 | ENSAIOS DE ADSORÇÃO - BATELADAS | 82 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.5.1 | Efluentes Sintéticos | 82 |
| 3.5.2 | Efluentes Industriais (Fenólico e Petroquímico)..... | 85 |
| 3.6 | ENSAIOS DE ADSORÇÃO - AVALIAÇÃO CINÉTICA | 86 |
| 3.7 | TRATAMENTO ANALÍTICO DOS RESULTADOS | 88 |
| 3.8 | MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO..... | 89 |
| 3.8.1 | Cálculo do Coeficiente Difusional para o Efluente Sintético | 90 |
| 3.8.2 | Cálculo do Coeficiente Difusional para os Efluentes Industriais..... | 91 |
| 3.9 | DESENVOLVIMENTO DA FERRAMENTA COMPUTACIONAL | 92 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 99 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS | 99 |
| 4.1.1 | Caracterização Química | 99 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES..... | 100 |
| 4.2.1 | Determinação do pH e Teor de Cinzas..... | 100 |
| 4.2.2 | Porosidade e Área Superficial | 101 |
| 4.2.3 | Identificação dos Grupos de Superfície por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Método de Boehm | 104 |
| 4.2.4 | Análise Mineralógica | 107 |
| 4.2.5 | Análise Química dos Adsorventes | 109 |
| 4.2.6 | Análise Morfológica..... | 113 |
| 4.2.7 | Classificação de Resíduo – ABNT NBR 10004/2004 | 115 |
| 4.3 | ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO | 117 |
| 4.3.1 | Ensaio em Batelada com o Efluente Sintético..... | 118 |
| 4.3.2 | Ensaio em Bateladas com o Efluente Sintético Fenol e Estudo Termodinâmico | 122 |
| 4.3.3 | Ensaio em Batelada com os Efluentes Industriais | 131 |
| 4.3.3.1 | Efluente fenólico | 132 |
| 4.3.3.2 | Efluente petroquímico | 137 |
| 4.4 | MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO..... | 143 |
| 4.4.1 | Cálculo do Coeficiente Difusional dos Adsorventes no Efluente Sintético... 143 | |
| 4.4.2 | Cálculo do Coeficiente Difusional dos Adsorventes no Efluente Industrial.. 149 | |
| 4.5 | DESENVOLVIMENTO DA FERRAMENTA COMPUTACIONAL E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO | 154 |
| 4.5.1 | Desenvolvimento da Ferramenta Computacional para o Processo de Adsorção | 154 |
| 4.5.2 | Simulação do Processo de Adsorção..... | 161 |
| 4.6 | Conclusões..... | 167 |

| | | |
|---|--|------------|
| 5 | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS | 177 |
| 5.1 | RECOMENDAÇÕES FINAIS..... | 178 |
| 6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 181 |
| Anexo 1: Obtenção das isotermas de adsorção..... | | 195 |
| Anexo 2: Diagrama esquemático da amostragem, condicionamento e caracterização química dos efluentes industriais..... | | 199 |
| Anexo 3: Diagrama esquemático das principais análises de caracterização químico-estrutural dos adsorventes..... | | 201 |
| Anexo 4: Estudo das propriedades de adsorção dos adsorventes..... | | 203 |
| Anexo 5: Isotermas de adsorção e dessorção dos adsorventes de xisto, CAT e CAP2. . | | 205 |
| Anexo 6: Diagrama de blocos da atividade de simulação..... | | 207 |

Lista de Figuras

| | |
|--|-----|
| Figura 1: Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer <i>et al.</i> (1938) apud Sleiko (1985). | 12 |
| Figura 2: Classificação das isotermas de adsorção: (a) Weber e Chakravorti (1974) e (b) Giles <i>et al.</i> (1960) adaptado de Baggio (2007). | 14 |
| Figura 3: Reator CSTR/bateladas..... | 30 |
| Figura 4: Reatores PFR: (a) retangular e (b) cilíndrico..... | 34 |
| Figura 5: Localização geográfica da Formação Irati..... | 51 |
| Figura 6: Produtos e subprodutos do processo PETROSIX..... | 52 |
| Figura 7: Formação de camadas lamelares de uma estrutura idealizada da argila Esmectita.. | 54 |
| Figura 8: Possíveis configurações para o tratamento de efluentes: (a) e (b) físico e químico incluindo o processo de adsorção e (c) (d) e (e) físico e biológico incluindo o processo de adsorção (Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1992). | 64 |
| Figura 9: Diagrama esquemático mostrando os procedimentos experimentais. | 69 |
| Figura 10: Adsorventes padronizados utilizados na parte experimental, todos com 1,0g de amostra. | 72 |
| Figura 11: Estrutura química do adsorvato corante azul de metileno utilizado no estudo como efluente sintético. | 73 |
| Figura 12: Estrutura química do adsorvato corante azul Reativo 5G utilizado no estudo com o efluente sintético. | 74 |
| Figura 13. Reação do fenol e ferricianeto de potássio na presença de 4-aminoantipirina. | 75 |
| Figura 14: Aspecto visual dos efluentes industriais: (a) Petroquímico e (b) Fenólico. | 77 |
| Figura 15: Fluxograma das etapas necessárias para o desenvolvimento da ferramenta computacional. | 93 |
| Figura 16: Curva de tamponamento: (a) efluente Fenólico, utilizado ácido sulfúrico 0,1 mol.L ⁻¹ e (b) efluente Petroquímico, utilizado ácido sulfúrico 0,01 mol.L ⁻¹ | 100 |
| Figura 17: Espectros de FTIR para as amostras (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAT. | 105 |
| Figura 18: Espectro de FTIR para a amostra de Carvão Ativado em Pó nº 2..... | 106 |
| Figura 19: Difratoogramas das amostras (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAT..... | 108 |
| Figura 20: Espectros do EDS dos adsorventes: (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAT e (e) CAP2. | 112 |
| Figura 21: Microfotografias das amostras (a e b) XC, (c e d) XR, (e e f) XRP, (g e h) CAT e (i e j) CAP com diferentes magnificações..... | 114 |

| | |
|---|-----|
| Figura 22: Ajuste dos dados de equilíbrio para o efluente sintético azul de metileno em: (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAP1..... | 119 |
| Figura 23: Ajuste dos dados de equilíbrio para o efluente sintético azul reativo em: (a) XR, (b) XRP e (c) CAP1 | 121 |
| Figura 24: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente sintético fenol em: (a) XC 20°C; (b) XC 40°C; (c) XC 20 e 40°C; (d) XR 20°C; (e) XR 40°C e (f) XR 20 e 40°C. | 124 |
| Figura 25: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente sintético fenol em: (a) XRP 20°C; (b) XRP 40°C; (c) XRP 20 e 40°C; (d) CAT 20°C; (e) CAT 40°C e (f) CAT 20 e 40°C..... | 125 |
| Figura 26: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente sintético fenol em: (a) CAP 20°C; (b) CAP 40°C e (c) CAP 20 e 40°C..... | 126 |
| Figura 27: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Fenólico em: (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) XRP/fenóis e (f) XRP/ COT. | 133 |
| Figura 28: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Fenólico em: (a) CAT/fenóis, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenóis e (d) CAP2/COT..... | 134 |
| Figura 29: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Petroquímico em: (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, e) XRP/fenóis e (f) XRP/ COT. | 138 |
| Figura 30: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Petroquímico em: (a) CAT/fenóis, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenóis e (d) CAP2/COT..... | 139 |
| c) Remoção de fenóis totais e COT no efluente Petroquímico por CAP2..... | 142 |
| Figura 31: Porcentagem de remoção no efluente Petroquímico pelos adsorventes XC, XR, XRP e CAT: (a) fenóis totais e (b) COT e (c) fenóis totais e COT para o CAP2..... | 142 |
| Figura 32: Ensaio 1: Estudo cinético de adsorção do efluente sintético: curva do decréscimo da concentração do azul de metileno em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAP1 | 146 |
| Figura 33: Ensaio 2: Estudo cinético de adsorção do efluente sintético: curva do decréscimo da concentração do azul reativo em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XR, (b) XRP e (c) CAP1 | 147 |
| Figura 34: Ensaio 3: Estudo cinético de adsorção do efluente sintético: curva do decréscimo da concentração do fenol em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC, (b) XR, (c) XRP, (d) CAT e (e) CAP2 | 148 |
| Figura 35: Ensaio 4: Estudo cinético de adsorção do efluente Fenólico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) XRP/fenóis e (f) XRP/COT. | 151 |

| | |
|---|-----|
| Figura 36: Ensaio 4: Estudo cinético de adsorção do efluente Fenólico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) CAT/fenol, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenol e (d) CAP2/COT..... | 152 |
| Figura 37: Ensaio 5: Estudo cinético de adsorção do efluente Petroquímico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) XRP/fenóis e (f) XRP/COT.. | 153 |
| Figura 38: Ensaio 4: Estudo cinético de adsorção do efluente Petroquímico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) CAT/fenóis, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenóis e (d) CAP2/COT. | 154 |
| Figura 39: Tela inicial da ferramenta computacional..... | 155 |
| Figura 40: Tela do perfil de (a) vazão e (b) concentração do efluente..... | 156 |
| Figura 41: Tela principal da ferramenta computacional de simulação de compostos orgânicos em xisto, CAT e CAP2..... | 158 |
| Figura 42: Tela final, com o resultado da simulação. | 160 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Características da adsorção química e adsorção física (Rabockai, 1979)..... | 8 |
| Tabela 2: Forças envolvidas na formação de ligações atômicas..... | 9 |
| Tabela 4: Constantes de Freundlich..... | 17 |
| Tabela 5: Relações entre ΔG e tipos de transformações no sistema..... | 37 |
| Tabela 6: Capacidade máxima de adsorção q_m de vários adsorventes..... | 49 |
| Tabela 7: Constituição química do xisto retornado (Pereira e Vitti, 2004)..... | 53 |
| Tabela 8: parâmetros texturais e composição química do catalisador exaurido de FCC..... | 57 |
| Tabela 9: Efluentes de refinarias de petróleo..... | 59 |
| Tabela 10: Resumo dos ensaios de adsorção em batelada para os efluentes sintéticos. | 84 |
| Tabela 11: Resumo dos ensaios de adsorção em batelada para os efluentes Industriais. | 86 |
| Tabela 12 Resumo dos ensaios cinéticos conduzido para os efluentes sintéticos e industriais e a dose dos adsorventes utilizadas..... | 87 |
| Tabela 13: Cronograma de simulação para o efluente Sintético contendo fenol e efluente Fenólico utilizando xisto, CAT e CAP1 em reator de 100 m^3 e tempo de residência de 6 h | 96 |
| Tabela 14: Cronograma de simulação para o efluente Petroquímico utilizando xisto, CAT e CAP1 em um reator de 100 m^3 e tempo de residência de 6 h | 97 |
| Tabela 15: Caracterização dos efluentes industriais. | 99 |
| Tabela 16: Resultados das determinações dos pH e teores de cinzas dos adsorventes utilizados. | 101 |
| Tabela 17: Resultados da determinação da porosidade e área superficial. | 103 |
| Tabela 18: Resultados da quantificação dos grupos químicos de superfície pelo método de Boehm. | 106 |
| Tabela 19: Resultados das análises realizadas nas amostras de xisto, CAT e CAP2 usando Fluorescência de Raios – X..... | 111 |
| Tabela 20: Classificação de Resíduo: Resultados analíticos para as amostras de xisto..... | 116 |
| Tabela 21: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função dos efluentes sintéticos azul de metileno e azul reativo 5G. | 121 |
| Tabela 22: Comparativo de ensaios de adsorção do corante azul de metileno em Xisto Retornado. | 122 |
| Tabela 23: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função da temperatura (20 e 40°C) para o efluente sintético fenol..... | 127 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 24: Parâmetros termodinâmicos para os ensaios de fenol realizados em temperaturas de 20 e 40°C. | 127 |
| Tabela 25: Comparativo da capacidade máxima de adsorção de fenol em xisto e zeólitas e parâmetros termodinâmicos | 130 |
| Tabela 26: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função do adsorvato fenóis totais e COT para o efluente industrial Fenólico. | 134 |
| Tabela 27: Porcentagem de remoção de fenóis totais e COT alcançada no efluente Fenólico pelos adsorventes de xisto, catalisador e carvão ativado em pó..... | 136 |
| Tabela 28: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função do adsorvato fenóis totais e COT para o efluente industrial Petroquímico..... | 139 |
| Tabela 29: Porcentagem de remoção de fenóis totais e COT alcançada no efluente Petroquímico pelos adsorventes de xisto, catalisador e carvão ativado em pó..... | 140 |
| Tabela 30: Coeficiente difusional (D_s ($cm^2 \cdot min^{-1}$)) calculado para o efluente sintético azul de metileno, azul reativo 5G e fenol. | 145 |
| Tabela 31: Coeficientes difusionais (D_s) calculados para o efluente industrial Fenólico.... | 149 |
| Tabela 32: Coeficientes difusionais (D_s) calculados para o efluente industrial Petroquímico. | 150 |
| Tabela 33: Resultados das simulações para os efluentes sintético e industriais: quantidade de poluente removido e adsorvente utilizado no tratamento em toneladas (t)..... | 162 |
| Tabela 34: Estimativa de custos relacionados à aquisição de adsorvente para a redução da carga orgânica dos efluentes estudados..... | 167 |

Notações

| | |
|--------------|--|
| A | Coeficiente Linear |
| A_r | Área do material adsorvente para valores de distância do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção igual a r (L^2) |
| A_{r+dr} | Área do material adsorvente para valores de distância do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção igual a $r + dr$, ou seja, de toda a massa do material adsorvente presente em solução (L^2) |
| A_s | Área superficial de toda a massa do material adsorvente presente em solução (L^2) |
| b | Constante de Langmuir que está relacionada à energia de adsorção |
| b' | Constante de Langmuir que está relacionada à energia de adsorção utilizada nos cálculos termodinâmicos |
| B | Coeficiente Angular |
| C | Concentração do adsorvato na fase líquida ($M.L^{-1}$) |
| C_e | Concentração de equilíbrio do adsorvente em solução após a completa formação da monocamada ($M.L^{-1}$) |
| C' | Concentração inicial da solução ($M.L^{-1}$) |
| C_0 | Concentração inicial do adsorvato ($M.L^{-1}$) |
| C^* | Concentração do adsorvato na superfície externa do adsorvente ($M.L^{-1}$) |
| C_{ef} | Concentração do adsorvato na fase líquida, constante em todo reator ($M.L^{-1}$) |
| d_p | Diâmetro da partícula do material adsorvente (L) |
| D_{ca} | Concentração do material adsorvente no sistema ($M.L^{-1}$) |
| D_{li} | Coeficiente de difusão do adsorvato na fase aquosa ($L^2.T^{-1}$) |
| D_s | Coeficiente de difusão superficial ($L^2.T^{-1}$) |
| $E(t)$ | Função de distribuição dos tempos de retenção da fase líquida e sólida no interior do reator (T) |
| f | Função que corresponde à concentração no estado de equilíbrio |
| h | Valor que abaixa o nível de significância de um <i>outlier</i> no algoritmo dos mínimos quadrados com re-atribuição de peso. |
| J_L | Massa transferida por área na unidade de tempo ($M.L^{-2}.T^{-1}$) |
| J_s | Massa transferida por unidade de área na unidade de tempo pelo mecanismo de difusão superficial ($M.L^{-2}.T^{-1}$) |
| $J_{s,r}$ | Fluxo de massa do adsorvato na unidade de tempo por difusão superficial a uma distância qualquer r do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção ($M.L^{-2}.T^{-1}$) |
| $J_{s,r+dr}$ | Fluxo de massa do adsorvato na unidade de tempo por difusão superficial a uma distância qualquer $r + dr$ do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção |

| | |
|-----------|---|
| | $(M.L^{-2}.T^{-1})$ |
| K | Constante de adsorção de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do material $(M.M^{-1})$ |
| K' | Coefficiente de ajuste que corresponde à constante de Freundlich (K) calculada a partir do ensaio cinético de adsorção para a determinação do coeficiente difusional $(M.M^{-1})$ |
| M_t | Massa do adsorvato adsorvida na superfície de todo o adsorvente a qualquer tempo t $(M.L^{-1})$ |
| m | Massa do adsorvente utilizada (M) |
| m_{ca} | Massa do material adsorvente (M) |
| m_t | Massa total do adsorvato presente na partícula do adsorvente (M) |
| n | Constante de adsorção de Freundlich que indica a eficiência do processo de adsorção |
| n' | Coefficiente de ajuste que corresponde à constante de Freundlich (n) calculada a partir do ensaio cinético de adsorção para a determinação do coeficiente difusional |
| N | Número de partículas do material adsorvente por volume de reator (L) |
| N' | Região de confiança no algoritmo <i>trust-region</i> |
| N_b | Concentração da solução de NaOH em $mol.L^{-1}$. |
| P | Pressão de um gás qualquer |
| P_s | Pressão exercida sobre um sólido adsorvente |
| q' | Função de aproximação para encontrar $f(x)$ no algoritmo <i>trust-region</i> |
| q | Capacidade de adsorção do material em estudo, em mg do adsorvente por g do adsorvedor, ou seja, $mg.g^{-1}$ $(M.M^{-1})$ |
| q_m | Constante de Langmuir que indica a capacidade de adsorção máxima do material $(M.M^{-1})$ |
| q | Concentração do adsorvato em equilíbrio na fase sólida $(M.M^{-1})$ |
| \bar{q} | Concentração média do adsorvato na fase sólida $(M.M^{-1})$ |
| q_e | Quantidade de adsorvato adsorvido por material adsorvedor $(M.M^{-1})$ |
| q_t | Concentração do adsorvato na fase sólida em contato com o adsorvato na fase líquida após um intervalo de tempo t $(M.M^{-1})$ |
| q_{inf} | Concentração do adsorvato na fase sólida em contato com o adsorvato na fase líquida em um tempo suficientemente longo para que o equilíbrio seja atingido $(M.M^{-1})$ |
| RL | Fator de separação adimensional, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção |
| r | Distância qualquer do centro da partícula do material adsorvedor durante o processo de adsorção |

| | |
|--|---|
| R' | Constante universal dos gases ($8,314 L.mol^{-1}K^{-1}$) |
| R | Raio da partícula do material adsorvedor |
| R^2 | Coefficiente de Correlação entre os dados experimentais e os simulados |
| t | Tempo de contato entre a fase sólida e a fase líquida, numericamente igual ao tempo de retenção hidráulica do sistema (T) |
| t_h | Tempo de retenção hidráulica (T) |
| T | Temperatura em Kelvin (K) |
| V_{al} | Volume da alíquota do filtrado tomado para titulação, em mL ; |
| V_{am} | Volume de solução padrão de NaOH gasto na titulação da amostra, em mL ; |
| V_b | Volume de solução padrão de NaOH gasto nas titulação do branco, em mL ; |
| V_T | Volume da solução de HCl usado na experiência de adsorção, em mL ; |
| x | Quantidade de adsorvato adsorvido (M) |
| x' | Valor da região de confiança a ser atingido pelo algoritmo <i>trust-region</i> , corresponde à concentração no estado de equilíbrio (Ce) |
| $\frac{dC}{dt}$ | Decréscimo da concentração do adsorvato na fase líquida ($M.M^{-1}.T^{-1}$) |
| $\frac{dM_t}{dt}$ | Decréscimo da massa do adsorvato adsorvido na superfície de todo material adsorvente ($M.M^{-1}.T^{-1}$) |
| $\frac{\partial C}{\partial \delta}$ | Gradiente de concentração do adsorvato ao longo da camada limite que circunda o material adsorvente ($M.L^{-4}$) |
| $\frac{\partial C}{\partial t}$ | Varição da concentração do adsorvato na fase líquida ($M.L^{-1}.T^{-1}$) |
| $\frac{\partial m}{\partial t}$ | Varição da massa do adsorvato no interior do material adsorvente ($M.T^{-1}$) |
| $\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li}$ | Varição da massa do adsorvato na fase líquida ($M.T^{-1}$) |
| $\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{sol}$ | Varição da massa do adsorvato na fase sólida ($M.T^{-1}$) |
| $\frac{\partial q}{\partial r}$ | Gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida ao longo de uma distância qualquer r do centro da partícula do material adsorvedor durante o processo de adsorção ($M.M^{-1}.L^{-1}$) |
| $\frac{\partial q}{\partial t}$ | Varição da concentração do adsorvato na fase sólida durante o processo de adsorção ($M.M^{-1}$); |
| $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ | Varição da concentração média do adsorvato na fase sólida durante o processo de adsorção ($M.M^{-1}.T^{-1}$); |
| ΔG | Varição da energia livre de Gibbs |
| ΔS | Varição da entropia do sistema |

ΔH Variação da entalpia aparente do sistema

Símbolos gregos

β_L Coeficiente de transferência externa de massa ($L.T^{-1}$)

ρ_{pc} Massa específica do material adsorvente ($M.L^{-3}$)

ρ Densidade aparente da partícula do adsorvente ($M.L^{-3}$)

Lista de Abreviaturas

| | |
|--------|---|
| API | <i>American Petroleum Institute</i> - Instituto Americano de Petróleo |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| CAP1 | Carvão Ativado em Pó da marca Carbomafra 106/90 |
| CAP2 | Carvão Ativado em Pó da marca IPC Carbon A |
| CAT | Catalisador Exaurido de FCC |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| COT | Carbono Orgânico Total |
| CSTR | <i>Continuous-Stirred Tank Reactor</i> –Reator Tanque Agitado Contínuo ou Reator Contínuo de Mistura Completa |
| CV | Coefficiente de Variação |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| EPA | <i>U.S. Environment Protect Agency</i> – Agência de Proteção Ambiental Americana |
| FCC | <i>Fluid Catalytic Cracking</i> – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado |
| HSDM | <i>Homogeneous Surface Diffusion Model</i> – Modelo de Difusão por superfície Homogênea |
| LACTEC | Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento |
| LAMEN | Laboratório de Análise de Materiais Energéticos da UTFPR |
| LASCA | Laboratório de Automação e Sistemas de Controle Avançado |
| LML | Limite Máximo do Lixiviado |
| LMS | Limite Máximo do Solubilizado |
| NA | Não Analisado |
| ND | Não Determinado |
| NI | Não Informado |
| NBR | Norma Brasileira |
| PF | Perda ao Fogo |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| PFR | <i>Plug-Flow Reactor</i> –Reator Contínuo de Fluxo em Pistão |
| REPAR | Refinaria Presidente Getúlio Vargas, Araucária - PR |
| SD | Desvio Padrão |
| SIX | Superintendência de Industrialização do Xisto, São Mateus do Sul - PR |
| TA | Temperatura Ambiente |
| XC | Xisto Cru ou Finos de Xisto |
| XR | Xisto Retortado |
| XRP | Xisto Retortado com adição de Pneus |

RESUMO

O alto custo do carvão ativado tem motivado a busca por materiais adsorvedores de baixo custo, como os subprodutos industriais. Neste sentido, o uso dos subprodutos industriais de xisto: finos de xisto (XC), xisto retornado (XR) e xisto retornado com pneus (XRP), proveniente do processo PETROSIX/PETROBRAS, e o catalisador exaurido (CAT), da unidade de FCC (Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado), foram caracterizados e utilizados neste trabalho na adsorção de compostos orgânicos de efluente líquido industrial.

O objetivo geral deste estudo é modelar matematicamente o processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó, utilizando o modelo HSDM (Modelo de Difusão por Superfície Homogênea), e o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor. A caracterização estrutural e química de várias amostras de xisto (finos de xisto, xisto retornado e xisto retornado com pneus) e do catalisador exaurido de FCC, além do desenvolvimento de um modelo computacional para a simulação do processo de adsorção são contribuições adicionais ao trabalho.

Os resultados de caracterização dos adsorventes de xisto mostram que estes materiais são basicamente macroporosos e com área superficial em torno de 0,51 a 3,36 $m^2.g^{-1}$, além de apresentarem as mesmas estruturas cristalinas, e micrografias características dos argilominerais. Já o adsorvente CAT mostrou-se formado basicamente por faujasita, sílica e alumina, apresentando-se na forma de grânulos esféricos, irregulares e microporosos, com área superficial característica de materiais zeolíticos (148 e 155 $m^2.g^{-1}$).

Os ensaios de adsorção realizados nos efluentes sintéticos e industriais (Fenólico e Petroquímico) mostraram que existe potencial de aplicação dos subprodutos industriais de xisto e CAT na remoção de compostos orgânicos (corantes, fenóis e COT) destes efluentes.

Os resultados das simulações obtidos do modelo proposto mostraram que o tratamento unicamente por adsorção em xisto ou CAT, tendo em vista os padrões ambientais de descarte de efluente (resolução CONAMA 357), é inviável. Isto por que a quantidade de adsorvente requerida é muito elevada. Entretanto, tais adsorventes podem ser utilizados na redução da carga orgânica de ambos os efluentes. Por questões de transporte, é indicado que cada subproduto industrial seja utilizado na própria indústria que lhe deu origem. Ou seja, o CAT é indicado para o tratamento do efluente Petroquímico e os adsorventes de xisto para o Fenólico.

ABSTRACT

The high cost of the activated carbon has motivated the search of low cost adsorbents such as industrial by-products. In this sense, the use of industrial by-products of oil shale: Oil Shale (XC), Pirolized Oil Shale (XR) and Pirolized Oil Shale with Tires (XRP), from PETROSIX/PETROBRAS, and the spent catalyst (CAT), from FCC (Fluid Catalytic Cracking) unit were characterized and used in this work in the adsorption of organics compounds of industrial liquid effluent.

The main contribution of this thesis is to propose a mathematical model to the adsorption process of organic compounds in oil shale, spent catalyst of FCC and powdered activated carbon. This model is based on HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*) model and on the hydraulic behavior of the adsorbent system. Other contribution is the structural and chemical characterization of several samples of oil shale (oil shale, Pirolized oil shale and Pirolized oil shale with Tires) and of the spent catalyst of FCC. A computational model to simulate the adsorption process of these materials is also developed and can be considered an additional contribution of this work.

Experimental and simulated results allow characterization of the oil shale adsorbent as basically macroporous and with superficial area about 0.51 to 3.36 $m^2.g^{-1}$. In addition, they present the same crystal structures and clay micrografies characteristics. The adsorbent CAT is composed basically by Faujasite, silica and alumina. They present spherical beads, irregular forms and micropores, with superficial area characteristics of zeolitic materials (148 and 155 $m^2.g^{-1}$).

The adsorption tests realized in the synthetic and industrial effluents (Phenolic and Petrochemical) showed the potential of application of the industrial by-products of oil shale and CAT in the removal of organics compounds (dyes, Phenol and COT) of these effluents.

In respect of environmental standards to effluents disposal (CONAMA resolution 357), simulations results, obtained with the proposed model, has demonstrated that the use of only oil shale or CAT is not viable, because the high quantity of adsorbents required. However, such adsorbents can be used in the reduction of organic loads in both effluents, when combined with other processes. Each adsorbent showed be used where it is produced because of transportation cost. The CAT is indicated for the treatment of Petrochemical effluent while the others adsorbents may be applied in the phenolic effluent treatment.

1 INTRODUÇÃO

O risco de poluição das águas que recebem rejeitos líquidos¹ (denominados também de efluentes líquidos ou águas residuárias), particularmente os rejeitos industriais, tem aumentado significativamente. A poluição uma vez ocorrida, além de gerar graves problemas ambientais, com reflexo na qualidade de vida e saúde da população, torna o recurso água ainda mais escasso.

Dentro deste contexto, o setor petroquímico apresenta um especial destaque em função do grande volume de resíduos gerado pelo seu amplo parque industrial. No caso das refinarias, a multiplicidade de processos e de produtos obtidos aumenta a complexidade destes resíduos.

Os contaminantes geralmente encontrados em efluentes líquidos de refinarias de petróleo são uma mistura de muitas substâncias de difícil separação e tratamento.

A toxicidade de contaminantes, como os fenóis, que inibem a ação dos microorganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica nos tratamentos biológicos convencionais, persistindo nos efluentes líquidos tratados, fazem com que haja a necessidade de uma etapa mais específica para a sua remoção. Isto também ocorre para o tratamento de contaminantes como os metais pesados e hidrocarbonetos específicos (Marco *et al.*, 1997; EPA, 2000; Metcalf e Eddy, 2003).

A combinação dos tratamentos utilizados depende dos objetivos a serem atingidos, que pode ser atender os padrões de lançamento em corpos receptores² ou para o reuso industrial. Dentre as várias tecnologias para adequação de efluentes líquidos citam-se os processos físicos, químicos e biológicos, que representam apenas alguns dos tipos de tecnologias empregadas (Braile e Cavalcanti, 1993).

A remoção de contaminantes de efluentes industriais empregando processos de adsorção em carvão ativado é a tecnologia que apresenta o maior potencial de aplicação e tem sido, comprovadamente, a melhor técnica para remoção de produtos orgânicos de líquidos (Sleiko, 1985; Metcalf e Eddy, 2003).

As políticas ambientais visando ao desenvolvimento sustentável obrigam o tratamento dos efluentes, que desde a década de 80, empregam cada vez mais carvões ativados.

¹ As águas que recebem rejeitos líquidos são denominadas de **Corpos Receptores** pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, resolução nº 357 de 17 de Março de 2005.

² A norma ambiental vigente que estabelece as condições e padrões para o lançamento de águas residuárias nos corpos receptores é a resolução nº 357 de 17 de Março de 2005 do CONAMA, que revoga a resolução nº 20 de 18 de Junho de 1986 do mesmo órgão ambiental.

Os carvões ativados geralmente apresentam eficiência elevada, entretanto com custo elevado, o que tem contribuído para o surgimento de estudo visando ao emprego de novos materiais adsorvedores, conhecidos como adsorvedores não convencionais, como forma de redução de gastos (Panday *et al.*, 1985; Zhu *et al.*, 1995; Banat e Al-Asheh, 2000; Denizli *et al.*, 2002). Os adsorventes não convencionais geralmente são subprodutos industriais (Ricou *et al.*, 1999; Banat e Al-Asheh, 2000; Ortiz, 2000).

Dentre os subprodutos industriais, o xisto retortado³ tem sido estudado como material adsorvente não-convencional para poluentes orgânicos e inorgânicos (Fox *et al.*, 1980; Bell *et al.*, 1984; Charlesworth, 1986; Zhu *et al.*, 1988; Darwish *et al.*, 1996; Tütem *et al.*, 1998; Al-Qodah, 2000; Shawabkeh *et al.*, 2004; Stachiw *et al.*, 2006; Stachiw *et al.*, 2007).

Outro subproduto com potencialidade para tais finalidades, é o catalisador exaurido⁴ de Craqueamento Catalítico Fluído ou Fluidizado - FCC (Stachiw *et al.*, 2006). O principal estudo da utilização deste subproduto tem sido na produção de material cerâmico (Escardino *et al.*, 1995; Payá *et al.*, 1999; Pacewska *et al.*, 2000 (a) e (b); Rodrigues, 2002 e Chen *et al.*, 2004) e na pirólise catalítica de plásticos (Alli *et al.*, 2002; Ribeiro *et al.*, 2004 e Kahlow, 2007).

Este trabalho apresenta um estudo da sorção de contaminantes orgânicos, como os fenóis, em xisto (X) e catalisador de FCC exaurido (CAT), para posterior emprego no tratamento de efluentes líquidos industriais, especialmente os encontrados em unidades produtoras de derivados de hidrocarbonetos de xisto e de petróleo. Tais estudos visam demonstrar a viabilidade do emprego dos adsorventes não convencionais testados. Para isto, foi desenvolvida a modelagem matemática do processo de adsorção e do comportamento hidráulico do sistema adsorvedor, resultando na criação de uma ferramenta computacional para simular os processos.

Os efluentes líquidos das unidades produtoras de hidrocarbonetos apresentam composição complexa, de difícil tratabilidade. A viabilidade de implantação de uma nova alternativa de tratamento exige o pleno conhecimento dos limites operacionais da tecnologia proposta. O planejamento, o projeto, a adequação e a operação destas novas alternativas de engenharia envolvem tempo e recursos financeiros consideráveis.

³ O xisto retortado é um subproduto do processo PETROSIX da PETROBRAS. O termo designa o processo sofrido pelo material (xisto) através de pirólise ou retortagem (quebra de moléculas orgânicas pela ação do calor).

⁴ O catalisador, após alguns ciclos de regeneração, é descartado como resíduo, pois sua atividade catalítica está esgotada e “contaminada” ou “envenenada” por coque. Este material é denominado catalisador gasto ou catalisador exaurido de FCC.

A ferramenta computacional desenvolvida possibilita a previsão dos limites operacionais, a simulação de diferentes cenários de concentrações de adsorvato (fenóis ou carbono orgânico total) e de material adsorvedor (xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó) e poderá ser útil, como ferramenta auxiliar, no treinamento de operadores de estações de tratamento de efluentes industriais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral para a realização deste estudo foi modelar matematicamente o processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó e o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos para a realização do presente trabalho são os relacionados a seguir.

1.1.2.1 Modelar matematicamente o processo de adsorção e o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor e desenvolver uma ferramenta computacional

Este objetivo específico pode ainda ser dividido em:

- i. Obter um modelo matemático que englobe o processo de adsorção e o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor;
- ii. Apresentar uma ferramenta útil à engenharia de planejamentos na avaliação do melhor tipo de projeto a ser desenvolvido para o tratamento de efluentes líquidos industriais utilizando tanto o xisto, quanto o catalisador exaurido de FCC e o carvão ativado em pó como materiais adsorvedores;
- iii. Simular diferentes cenários de concentração de adsorvato (fenóis totais e Carbono Orgânico Total) e de material adsorvedor (xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó);
- iv. Prever os limites operacionais em função do adsorvedor empregado, da qualidade do efluente líquido a ser tratado e dos padrões e condições de

lançamento destes efluentes de acordo com a norma vigente (CONAMA nº 357 de 17/03/2005);

- v. Aplicar as informações obtidas na simulação do processo de adsorção para auxiliar a viabilidade e o desenvolvimento de projetos, bem como a operação de sistemas adsorvedores em escala real.

1.1.2.2 Obter parâmetros matemáticos específicos para o processo de adsorção bem como estudar suas propriedades adsorvedoras

Este objetivo específico pode ainda ser dividido em:

- i. Obter os parâmetros de adsorção dos adsorventes estudados empregando modelos de adsorção (isotermas de adsorção) consagrados pela literatura (Langmuir e Freundlich) utilizando diferentes adsorvatos (corantes, fenóis e COT);
- ii. Avaliar o comportamento cinético e termodinâmico do processo de adsorção do fenol no efluente sintético em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó;
- iii. Avaliar o comportamento cinético do processo de adsorção de compostos orgânicos (fenóis e COT) no efluente industrial em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó.

1.1.2.3 Caracterizar química e estruturalmente os adsorventes empregados

- i. Caracterizar o xisto retornado, catalisador exaurido de FCC e o carvão ativado em pó quanto a sua estrutura física e química;
- ii. Classificar os subprodutos industriais xisto e catalisador exaurido de FCC de acordo com a norma ABNT NBR 10004/2004.

1.2 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

Existem inúmeros estudos e informações a respeito da aplicação do carvão ativado para a remoção de contaminantes presentes em soluções aquosas. Entretanto estudos que tratem do emprego do xisto e do catalisador exaurido como adsorventes para os contaminantes, interpretados como fenóis totais e carbono orgânico total, presentes em águas de retortagem de xisto e de refinarias de petróleo são raros, pois geralmente tais estudos são

realizados para atender objetivos específicos. Em termos de modelagem matemática, as informações que tratam do processo de adsorção em adsorventes em pó também são escassas.

Neste contexto, a principal contribuição deste trabalho é na modelagem matemática do processo de adsorção de compostos orgânicos, presente em soluções sintéticas e reais, utilizando materiais adsorvedores de baixo custo obtidos a partir de subprodutos industriais, como o xisto e catalisador exaurido de FCC.

A caracterização estrutural e química de várias amostras de xisto (finos de xisto, xisto retornado e xisto retornado com pneus) e do catalisador exaurido de FCC, além da configuração de uma ferramenta computacional para a simulação do processo de adsorção são contribuições adicionais ao trabalho.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

O Capítulo 2 apresenta a Fundamentação Teórica, na qual são feitas considerações a respeito dos materiais adsorvedores, como o tipo e características dos adsorventes, bem como a modelagem matemática do processo de adsorção, as isotermas de equilíbrio e o modelo cinético de adsorção, da consideração inicial da Lei de Fick até a obtenção do modelo de Difusão por Superfície Homogênea, o HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*).

O comportamento hidráulico do sistema adsorvedor, através dos reatores tipo PFR (*Plug-Flow Reactor*) e CSTR (*Continuous-Stirred Tank Reactor*) também é abordado no Capítulo 2. As considerações termodinâmicas, a ferramenta computacional, a revisão da literatura dos adsorventes não convencionais e os aspectos relacionados aos adsorvatos presentes em efluente líquidos industriais e sistemas de tratamento de efluentes encerram o capítulo.

Os procedimentos experimentais, apresentados no Capítulo 3, trazem todas as metodologias empregadas nos estudos de adsorção, desde a seleção, coleta e preparo das amostras de adsorventes e efluentes utilizados nos ensaios, passando pela caracterização química e estrutural dos adsorventes utilizados, estudos de adsorção em bateladas e cinéticos, entre outros, até a modelagem matemática e o desenvolvimento da ferramenta computacional para simulação do processo de adsorção.

O fato de se estar trabalhando com diferentes materiais adsorvedores (três amostras de xisto: xisto cru ou finos de xisto, xisto retornado e xisto retornado com dosagem de pneus; catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó) propiciaram uma vasta discussão dos resultados obtidos, que podem ser verificadas no Capítulo 4. Várias simulações a partir de

diferentes qualidades de efluentes considerados foram realizadas neste capítulo empregando a ferramenta computacional desenvolvida baseada na modelagem matemática.

Finalmente, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões gerais e as considerações finais do trabalho, além da indicação de futuros trabalhos nesta linha de pesquisa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A Fundamentação Teórica contempla as características dos materiais adsorvedores, considerações matemáticas do processo de adsorção, aspectos termodinâmicos e estudos sobre materiais adsorvedores não convencionais.

2.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA POR ADSORÇÃO

A absorção é um processo onde a substância absorvida se infiltra na substância que a absorve, enquanto a adsorção é o processo físico ou químico onde moléculas de uma substância, o adsorvato, fixam-se à superfície de outra substância, o material adsorvedor.

O processo de adsorção é definido por Ruthven (1984) como sendo a transferência de um ou mais constituintes (adsorvato) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

Gregg e Sing (1982) conceituam os materiais adsorvedores ou simplesmente adsorventes como substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva com o adsorvato (substância a ser adsorvida).

2.1.1 Tipos de Adsorção

As forças atrativas existentes entre o material adsorvedor e o adsorvato podem apresentar interações de caráter físico (adsorção física) ou químico (adsorção química). A predominância de cada uma delas é função tanto das particularidades do adsorvato quanto das características da superfície do adsorvente.

Se entre o adsorvato e a superfície do material adsorvente agirem apenas forças de interação molecular que envolvam dipolos permanentes ou dipolos induzidos, a adsorção é denominada física ou de van der Waals (Guerasimov *et al.*, 1977).

Na adsorção química, ou quimissorção, ocorrem interações químicas (ligações químicas, que normalmente são do tipo covalentes) entre as moléculas ou átomos do adsorvato e a superfície do material adsorvente, resultando na formação de um composto químico de superfície ou um complexo de adsorção (Castellan, 1996).

A Tabela 1 mostra as diferenças encontradas entre adsorção química e adsorção física (Rabockai, 1979).

Tabela 1: Características da adsorção química e adsorção física (Rabockai, 1979)

| Características | Adsorção Física | Adsorção Química |
|---|--|---|
| Interação | van der Waals | Análoga a de ligações químicas |
| Entalpia (ΔH) | $< 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ | $> 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ |
| Quantidade adsorvida | Depende mais do adsorvato do que do adsorvente | Depende tanto do adsorvato quanto do adsorvente |
| Especificidade | Baixa | Alta |
| Tipo de adsorção | Possível em multicamadas | Monocamada |

Observa-se que a entalpia do processo de adsorção, algumas vezes denominado de calor de adsorção, na adsorção física é inferior a 10 kJ.mol^{-1} e na adsorção química é superior a 20 kJ.mol^{-1} .

A faixa intermediária de entalpia do processo de adsorção reserva-se a uma espécie de adsorção de caráter intermediário entre a adsorção física e a adsorção química. Este tipo de adsorção é usualmente observado em processos nos quais ocorre um incremento de calor e com o aquecimento, a ligação entre o adsorvato e adsorvente muda de física para química.

A especificidade é devida às interações existentes entre o adsorvato e a superfície do material adsorvedor, sendo que a intensidade desta relação é que determina se a adsorção terá caráter físico ou químico. A adsorção será química, quando possuir fortes interações químicas (especificidade alta, como, por exemplo: números de elétrons disponíveis, números de coordenação, etc.) entre o adsorvato e adsorvente. No entanto, se existirem somente interações físicas entre adsorvato e o adsorvente (especificidade baixa - cargas opostas), então a adsorção será física.

A adsorção em multicamadas na adsorção física ocorre após a formação da monocamada, devido a existências de cargas residuais que podem dar origem a ligações de caráter fraco, semelhante à interação entre dipolos, como as de van der Waals. Na adsorção química o processo ocorre no máximo em monocamada, pois as espécies envolvidas sofrem alterações químicas, como por exemplo: compartilhamento de elétrons, mudança de número de coordenação, etc (Castellan, 1978; Bocris e Khan, 1993).

A adsorção com caráter unicamente físico somente se manifestará quando outro mecanismo de força atômico-molecular muito mais forte (ligações iônicas, covalentes ou metálicas) não estiver presente (Rabockai, 1979).

A Tabela 2 mostra a magnitude das entalpias das forças moleculares envolvidas na formação de ligações atômicas.

Tabela 2: Forças envolvidas na formação de ligações atômicas

| Força envolvida | Calores de Reação ($kJ.mol^{-1}$) |
|-----------------------------|---|
| Iônica | ~1000 |
| Metálica | ~300 |
| Covalente | ~200 |
| Pontes de Hidrogênio | ~50 |
| van der Waals | ~20 |

2.1.2 Características dos Adsorventes

Os testes das características da adsorção são normalmente empregados em adsorventes carbonáceos e suas propriedades têm um efeito direto no custo e desempenho do material adsorvente, interferindo substancialmente na configuração do sistema de adsorção. As características da adsorção são apresentadas de acordo com Sleiko (1985):

2.1.2.1 Capacidade adsortiva

A capacidade adsortiva pode simplesmente ser definida como a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de peso do adsorvente. De todas as características, a capacidade adsortiva é a mais importante, pois pode descrever o fator econômico chave no processo de adsorção.

A capacidade adsortiva na maioria das vezes determina o custo direto nos termos de taxa de saída do adsorvente e com informações auxiliares, pode fornecer o tamanho necessário do equipamento a ser utilizado. A capacidade adsortiva pode ser determinada em laboratório pelos testes de adsorção (isotermas de adsorção, Anexo 1) ou em escala piloto para cada aplicação.

A medida da capacidade de adsorção é usualmente feita através de testes padrões como o número de iodo e o azul de metileno (Sleiko, 1985).

(a) Número de iodo

O número de iodo de um adsorvente é definido como o peso do iodo em miligramas que podem ser adsorvidos em uma grama do adsorvente. A molécula do iodo é relativamente pequena e assim fornece uma medida da área da superfície disponível aos pequenos adsorvatos, bem como o número de microporos existentes no adsorvente (ASTM 2652/1976).

Comercialmente podem-se encontrar adsorventes cujo número de iodo pode chegar a 1200 mg.g^{-1} . Para adsorventes não convencionais, esse número é normalmente bem reduzido.

(b) Azul de metileno

É definido como o peso da molécula do azul de metileno em gramas que podem ser adsorvidos por 100 gramas do adsorvente. Os resultados fornecem uma medida da área da superfície disponível aos adsorvatos com tamanho molecular semelhantes aos do azul de metileno (ASTM 3860/1998).

Tanto os testes de iodo quanto os de azul de metileno são testes padrões para a determinação de micro e macroporos respectivamente, servindo como uma referência do tamanho dos poros do adsorvente. Logo, estes testes podem indicar a capacidade relativa de adsorção de certas espécies. No caso do teste de azul de metileno, o teste pode ser indicativo da quantidade de moléculas orgânicas a serem adsorvidas (ASTM 3860/1998).

2.1.2.2 Área superficial

A área superficial de um adsorvente é uma propriedade fundamental que está relacionada à capacidade de adsorção. A medida desta área corresponde à área disponível dentro da estrutura interna do poro das partículas do adsorvente, podendo se estender até três mil metros quadrados ou mais.

O tamanho e a distribuição dos poros dentro da partícula do adsorvente estão relacionados à área de superfície disponível. Isto devido, simplesmente, ao fato que uma parcela da área de superfície pode ser inacessível às moléculas do adsorvato de tamanho maior.

2.1.2.3 Material extraível

Outra propriedade importante é o material extraível. Todos os adsorventes provenientes de material *in natura* contêm quantidades variadas de ferro solúvel, alumínio, cálcio, etc., que podem contaminar o líquido. Alguns adsorventes são lavados com ácidos minerais para remoção destes sais inorgânicos residuais.

A norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR10005/2004) fornece os ensaios padrões para a determinação do material extraível, ou lixiviável. Estes

testes, geralmente, são realizados em materiais *in natura* ou em resíduos/subprodutos industriais para a averiguação de sua periculosidade em potencial, ou reutilização sem risco de contaminação pelo material lixiviável.

2.1.2.4 Grupos de superfície

Geralmente, a superfície e as propriedades estruturais dos poros do material adsorvente são os fatores chave que determinam o processo da adsorção do sistema adsorvente/adsorvato (fenol) (Radovic *et al.*, 2001; Moreno-Castilla, 2004).

A superfície química do adsorvente depende da presença ou da ausência de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre. Tais heteroátomos existem como grupo (s) funcional (is) nas camadas externas do adsorvente (Bansal *et al.*, 1988).

A superfície dos materiais que contém óxidos (óxidos de silício, de alumínio, etc.), na maioria dos casos, não é limpa, mas coberta com uma ou várias camadas de água. As moléculas de água em contato com a superfície são geralmente dissociadas, o qual pode conduzir à formação específica de grupos funcionais contendo oxigênio como carboxílica, carbonila, hidroxila, cetona. Estes grupos químicos de superfície têm um considerável efeito na interação entre o adsorvato e o adsorvente (Bansal *et al.*, 1988; Barton *et al.*, 1997; Biniak *et al.*, 1997; Suarez *et al.*, 1999; Yang, 2003).

O xisto retornado é constituído principalmente por silício (na forma de óxidos), matéria orgânica, ferro e alumínio (na forma de óxidos), entre outros (Pereira e Vitti, 2004). O catalisador exaurido de FCC é constituído principalmente por sílica e alumina (Roncolato, *et al.*, 2007). Os óxidos presentes nestes materiais podem ser considerados uma matriz adsorvedora, através da presença de certos grupos químicos de superfície (contendo o oxigênio).

De acordo com o objetivo principal deste trabalho, o conhecimento das características dos adsorventes de xisto e catalisador exaurido de FCC é de suma importância para a avaliação do material adsorvedor e do processo de adsorção. Por isso, a determinação dos grupos químicos que podem estar atuando no processo de adsorção é também muito importante.

2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA UTILIZADA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os modelos empregados no estudo dos processos de adsorção podem ser os fornecidos pelas isothermas de adsorção, normalmente de Langmuir e Freundlich, e cinéticos, que podem ser descritos matematicamente como um processo de transferência de massa molecular, conhecido também por difusão molecular (Bird, 1956 apud Sissom e Pitts, 1972).

Neste trabalho serão empregados e descritos os modelos das isothermas de equilíbrio de adsorção e o modelo cinético que descreve o processo de adsorção por processos difusionais.

2.2.1 Isothermas de Equilíbrios de Adsorção

As isothermas de adsorção são curvas que determinam e apresentam os dados de equilíbrio de adsorção de um adsorvente específico à temperatura constante (Ruthven, 1984).

As isothermas são de grande importância no estudo do processo de adsorção e no projeto de sistemas de adsorção, uma vez que, em geral, nestes trabalhos trabalham essencialmente a temperatura constante, porém a concentrações variadas (Sleiko, 1985).

2.2.1.1 Classificação das isothermas de adsorção

A classificação das isothermas de adsorção dependerá do sólido adsorvente. A maioria destas isothermas resulta da adsorção física e pode ser agrupado em cinco tipos I, II, III, IV e V (Brunauer *et al.*, 1938 apud Sleiko, 1985), comumente chamada de classificação BET, em homenagem aos autores Brunauer, Emmett e Teller (Figura 1).

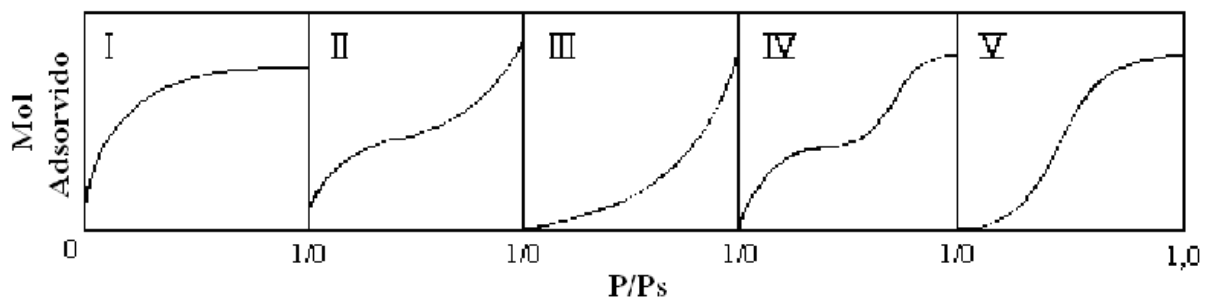


Figura 1: Isothermas de adsorção classificadas por Brunauer *et al.* (1938) apud Sleiko (1985).

Na Figura 1, definem-se as variáveis como relacionado à seguir:

- P Pressão de um gás qualquer;
- P_s Pressão exercida sobre um sólido adsorvente;

$\frac{P}{P_s}$ Pressão relativa;

Mol adsorvido $g.mol.g.mol^{-1}$.

A classificação BET foi atribuída com base nas isotermas obtidas com um sólido adsorvente e um gás qualquer como adsorvato, variando-se a pressão. É assim, portanto discutida por Ruthven (1984):

- As isotermas do tipo I são para sólidos microporosos, ou seja, estão associadas à adsorção em microporos, nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos.

- As isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam tamanho de poros maiores do que o volume médio das moléculas a serem adsorvidas. Nestes sistemas, ocorre uma adsorção contínua com aumento das camadas, o que resulta numa adsorção de multicamadas (particularmente para adsorção física, conforme abordado no item 2.1.1), levando também à condensação capilar.

Gregg e Sing (1982), citando a definição feita em 1911 por Zsigmondy relatam que o fenômeno da condensação capilar é a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P_s menor do que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo (em forma de U) é menor do que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura. Este fenômeno ocorre nos poros quando estes são maiores do que o volume médio ocupado por uma molécula a ser adsorvida. O aumento na capacidade de adsorção a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro.

Isotermas do tipo IV sugerem a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro. O diâmetro do poro neste caso é maior do que o diâmetro das moléculas do adsorvato.

As isotermas do tipo V são observadas quando os efeitos de atração intermolecular são grandes. Depois da primeira camada adsorvida, ocorre a adsorção rápida de outra(s) camada(s).

Outra forma de se classificar as isotermas de adsorção é dada por Weber e Chakravorti (1974) e relaciona o equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e a concentração do adsorvato nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Nesta classificação a

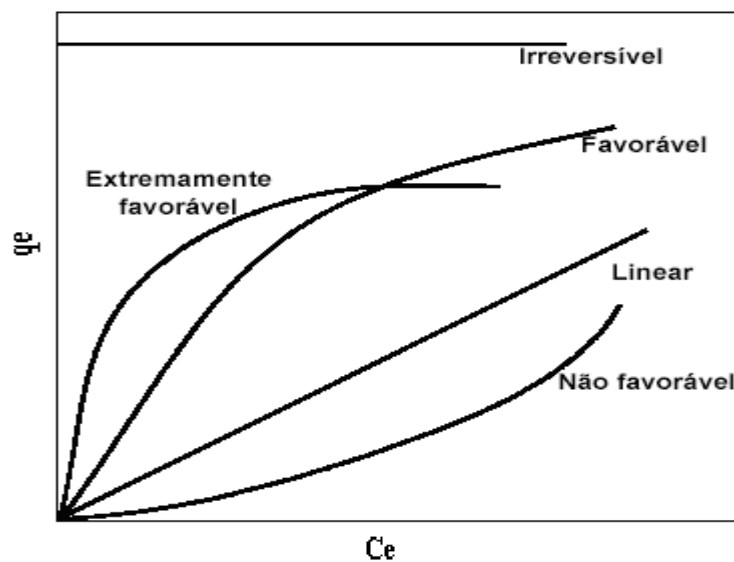
adsorção é estudada em meio aquoso. A adsorção pode ter tanto caráter físico quanto químico e a sua classificação é indicada pela forma gráfica que apresenta a isoterma (Figura 2a).

A isoterma do tipo linear apresentada na Figura 2 representa uma proporcionalidade direta da massa do adsorvato retido no adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato na solução (C_e). Desta maneira, quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção.

As isotermas convexas são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvente.

As isotermas côncavas não são favoráveis, pois indicam que mesmo em grandes concentrações de adsorvente ocorre uma baixa adsorção.

a)



b)

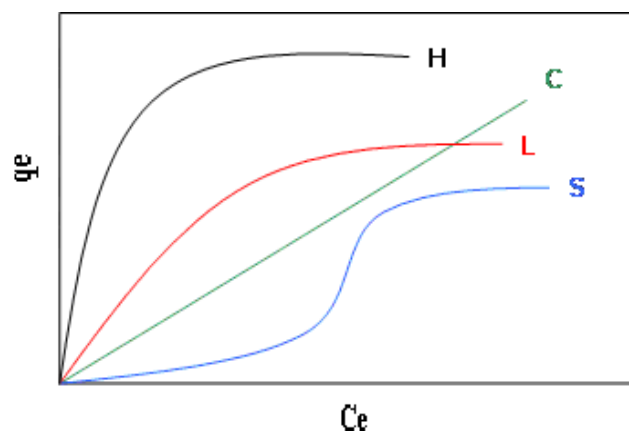


Figura 2: Classificação das isotermas de adsorção: (a) Weber e Chakravorti (1974) e (b) Giles et al. (1960) adaptado de Baggio (2007)

As isotermas do tipo irreversível indicam que não existe nenhuma relação entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, o adsorvato não é adsorvível pelo adsorvente.

Giles *et al.* (1960) nomearam as isotermas indicadas na Figura 2 (b) como: Linear = “C” (*Constant-partitioning*); Favorável = “L” (*Langmuir*); Extremamente favoráveis = “H” (*High Affinity*). A isoterma do tipo “S” (Sigmoidal) é semelhante à isoterma do tipo V, Figura 1, da classificação BET. Em geral, as explicações dos fenômenos existentes para cada tipo de isoterma na classificação de Giles *et al.* (1960) são semelhantes as já expostas aqui, sendo que Baggio (2007) fornece uma discussão geral a respeito desta classificação.

A classificação do tipo da isoterma obtida em ensaios de adsorção é importante, pois juntamente com outras informações relacionadas às características do adsorvente e adsorvato, pode auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos e na eficiência do processo. O Anexo 1 apresenta a obtenção das isotermas de adsorção.

2.2.1.2 Teorias do equilíbrio de adsorção

O estudo dos fenômenos de adsorção e utilização industrial de adsorventes não é recente. Os materiais adsorvedores foram descobertos em 1777, na Suécia, quando foi observada a adsorção de gases por carvão ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativado foi utilizada também durante a primeira guerra mundial, na confecção de máscaras para proteção respiratória (Shaw, 1975; Perry e Chilton, 1980).

Os modelos teóricos desenvolvidos para os processos de adsorção consideram que quando duas fases imiscíveis são postas em contato, a concentração da substância em uma das fases é maior na interface da outra que no seu próprio interior. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância sobre a superfície de um sólido é característica do processo de adsorção (Bocris e Reddy, 1977).

O estudo do processo de adsorção para este trabalho foi realizado utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich, pois além de serem modelos clássicos, são os que mais se aplicam na modelagem do processo de adsorção de um sistema sólido-líquido.

(a) Isotermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície do material adsorvedor contendo um número finito de sítios. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar um composto

adsorvido e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (Ciola, 1981).

A isoterma de Langmuir é descrita conforme a Equação 1.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

em que:

- q_e Capacidade de adsorção do material em estudo, em miligramas (mg) do adsorvente por grama (g) do material adsorvedor ($mg.g^{-1}$);
- q_m Constante de Langmuir que indica a capacidade de adsorção máxima do material ($mg.g^{-1}$);
- b Constante de Langmuir que está relacionada à energia de adsorção;
- C_e Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução após a completa formação da monocamada ($mg.L^{-1}$).

As constantes de Langmuir calculadas com as isotermas de adsorção, q_m e b , também serão utilizadas para os cálculos termodinâmicos.

(b) Isotermas de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvativa de acordo com a Equação 2 (Ciola, 1981; Sleiko, 1985).

$$\frac{x}{m} = q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

em que:

- x Quantidade de adsorvato adsorvido (mg);
- m Massa do adsorvente utilizada (g);
- q_e Quantidade de adsorvato adsorvido por material adsorvedor ($mg.g^{-1}$);
- K Constante de adsorção de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do material

$(mg.g^{-1})$;

n Constante de adsorção de Freundlich que indica a eficiência do processo de adsorção;

C_e Concentração do adsorvato na condição de equilíbrio $(mg.L^{-1})$.

Os valores de K e n obtidos são os parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (Ciola, 1981; Sleiko, 1985).

A constante de Freundlich, K , é uma indicação da capacidade de adsorção do material adsorvedor em estudo. A indicação da eficiência do processo de adsorção é obtida por n . O valor de n deve ser sempre maior do que 1 e para valores no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo é favorável.

Na Tabela 4 encontram-se os resultados da determinação das constantes de Freundlich obtidas por Ortiz (2000) para o adsorvato cádmio utilizando a magnetita como material adsorvedor.

O exemplo da Tabela 4 traz a variação das constantes K e n com a variação da temperatura. Assim, a temperatura de 30°C obtem-se a maior eficiência do processo de adsorção, igual a 5,26. Com a variação da temperatura (para 20°C ou para 38°C) ocorre queda da eficiência.

Em relação à constante de Freundlich, K , esta deve ser analisada conjuntamente com n . No caso da Tabela 4, o processo de adsorção a 30°C é o que apresenta a maior eficiência, justamente por apresentar maior valor de n (5,26).

Quando se considera sistemas adsorvedores em escala real, n assume um papel importante, pois é este valor que dará a forma da exponencial apresentada pela isoterma e consequentemente, a extrapolação do modelo de adsorção.

Tabela 4: Constantes de Freundlich

| Temperatura (C°) | K | n |
|------------------|-------|------|
| 20 | 12,30 | 2,63 |
| 30 | 1,41 | 5,26 |
| 38 | 47,86 | 1,92 |

2.2.1.3 Cálculos das constantes de adsorção

As constantes de adsorção, que retratam as relações existentes entre os adsorvatos e os materiais adsorvedores, podem ser calculadas tanto por métodos lineares quanto por não-lineares. Normalmente, pela praticidade e simplicidade utiliza-se o método linear, através da equação da reta obtida quando se coloca graficamente alguns termos da equação dos modelos de adsorção. Entretanto o uso de modelos não lineares na determinação das constantes de adsorção vem crescendo nos últimos anos (Klug *et al.*, 1998; Kumar e Sivanesan, 2005 e 2007).

(a) Métodos lineares

O cálculo das constantes de adsorção de Langmuir por métodos lineares é normalmente obtido a partir da forma linearizada da Equação 1 mostrada na Equação 3, considerando como abscissa do gráfico a variável $\left(\frac{1}{C_e}\right)$ e como ordenada a variável $\left(\frac{1}{q_e}\right)$.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b}\right) \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

A Equação da reta obtida $y = A + Bx$ é então utilizada nos cálculos para a obtenção das constantes de adsorção. Esta equação apresenta o coeficiente linear correspondente à:

$$A = \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

e o coeficiente angular correspondente à:

$$B = \frac{1}{q_m b} \quad (5)$$

O cálculo das constantes de adsorção de Freundlich por métodos lineares pode ser obtido a partir da forma linearizada da Equação 2 mostrada na Equação 6, considerando como abscissa do gráfico a variável $\log C_e$ e como ordenada $\log q_e$.

$$\log \frac{x}{m} = \log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

A equação de reta obtida $y = A + Bx$ é utilizada nos cálculos para a obtenção das constantes de adsorção e apresentará o coeficiente linear correspondente a:

$$A = \log K \quad (7)$$

e o coeficiente angular correspondente a:

$$B = \frac{1}{n} \quad (8)$$

(b) Métodos não - lineares

A transformação de um modelo não-linear em um modelo linear para a determinação de parâmetros, se por um lado facilita o processo de ajuste, pelo outro alude a fazer suposições não realísticas sobre a distribuição dos erros (distribuição normal com variância constante) (Kumar e Sivanesan, 2007). Além disso, existem modelos que são intrinsecamente não lineares, isto é, não podem ser linearizados por transformação, pois acabam perdendo informação sobre os erros padrões dos parâmetros originais.

Os ajustes dos dados medidos em laboratório aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich por métodos não lineares podem ser realizados com o método dos Mínimos Quadrados Não Linear, utilizando os algoritmos *trust-region* e *robust bisquare*. Os dados de entrada para os ajustes são q_e e C_e , da equação à qual se quer ajustar os dados (Equação 1 ou 2). Na saída tem-se os coeficientes desconhecidos da equação, bem como o coeficiente de correlação, R^2 , entre os dados reais e os ajustados pelo método não linear.

Normalmente é utilizado dois ou mais algoritmos na resolução de equações não lineares, pois dependendo da natureza dos dados, podem ocorrer erros de convergência numérica. O *software* MATLAB®, por exemplo, utiliza vários algoritmos para a resolução de tais equações pelo método dos mínimos quadrados não linear.

Algoritmo Trust-Region

A idéia básica do algoritmo *trust-region* (região-confiável) é aproximar f para uma função mais simples q' , que reproduza com determinada confiança o comportamento da função f em uma vizinhança N' próxima do ponto x' . Esta vizinhança é a região de confiança. Para o nosso caso, na Equação 1 ou 2, f equivale a q_e e x' a C_e .

As questões-chave em definir uma aproximação específica de região de confiança para minimizar $f(x')$ são como escolher e computar a aproximação q (definida no ponto atual x'), como escolher e modificar a região de confiança N' , e como resolver o subproblema da região de confiança. Isto é realizado de forma iterativa pela *Toolbox* de otimização do Matlab®, (Byrd *et al.*, 1988; Branch *et al.*, 1999; Matlab, 2007b).

Algoritmo Robust

Geralmente assume-se que o erro entre os dados obtidos em laboratório e os ajustados por coeficientes de adsorção segue uma distribuição normal, e que valores extremos são raros, mas, valores extremos chamados *outliers* ocorrem.

A maior desvantagem do ajuste de parâmetros por mínimos quadrados é sua sensibilidade a *outliers*. Eles têm uma grande influência no ajuste, pois elevando ao quadrado os resíduos aumenta-se o efeito desses pontos extremos.

Para minimizar a influência dos *outliers*, podem-se ajustar os dados usando a regressão mínimos quadrados *robust*. O método utilizado, *bisquare weights*, minimiza a soma dos quadrados ponderada no qual o peso dado a cada dado depende de quão longe o ponto está da linha ajustada. Pontos próximos à linha têm peso total. Pontos mais afastados da linha têm peso reduzido. Pontos que estão mais afastados da linha do que seria esperado por variação randômica de dados com distribuição de probabilidade do tipo Gaussiana, tem peso zero (MATLAB®, 2007a).

O ajuste robusto com método *bisquare weights* utilizado neste trabalho usa um algoritmo de mínimos quadrados com re-atribuição de peso da *Toolbox* do Matlab® (MATLAB®, 2007a; e MATLAB®, 2007b).

2.2.2 Modelo Cinético: Processo Difusional

Quando um material adsorvente é colocado em solução aquosa, o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato não é imediato, pois as moléculas do adsorvato precisam ser transportadas desta solução aquosa para a superfície externa do material adsorvente e, a partir daí, ao longo dos poros até sua superfície interna. O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção parte das seguintes hipóteses (Sontheimer *et al.*, 1988):

- i. O processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível;

- ii. Os mecanismos de transferência de massa na camada limite que circunda o adsorvente e, em seu interior, podem ser descritos através de processos difusivos;
- iii. A etapa de adsorção propriamente dita é mais rápida do que os mecanismos de transporte interparticular e intraparticular;
- iv. A partícula do adsorvente é esférica e isotrópica;
- v. Assume-se que a fase líquida em torno do adsorvente é completamente misturada.

Dois mecanismos atuam no processo de adsorção: o mecanismo de transferência externa de massa e o mecanismo de transferência interna de massa (Skelland, 1974; Crittenden, 1976; Crittenden e Weber, 1978a; Crittenden e Weber, 1978b e Sontheimer *et al.*, 1988).

2.2.2.1 Mecanismo de transferência externa de massa

As moléculas situadas na fase líquida, fora da camada limite que circunda o adsorvente, necessitam ser transportadas para a superfície externa do material adsorvente, de modo a serem removidas da fase líquida. Este mecanismo de transferência de massa é conhecido por transferência externa de massa.

Matematicamente, o processo de transferência externa de massa pode ser equacionado partindo-se da Primeira Lei de Fick (Sontheimer *et al.*, 1988), a saber:

$$J_L = D_{ii} \left(\frac{\partial C}{\partial \delta} \right) \quad (9)$$

em que:

J_L Massa transferida por área na unidade de tempo ($M.L^{-2}.T^{-1}$);

D_{ii} Coeficiente de difusão do adsorvato na fase aquosa ($L^2.T^{-1}$);

$\frac{\partial C}{\partial \delta}$ Gradiente de concentração do adsorvato ao longo da camada limite que circunda o material adsorvente ($M.L^{-4}$).

As unidades utilizadas para descrição da modelagem matemática do processo de adsorção serão padronizadas de acordo com os sistemas físicos descritos: M = massa, L =

comprimento e $T =$ Tempo. Assim J_L é a massa (M) transferida por área (L) na unidade de tempo (T).

A grandeza $\partial\delta$ não pode ser determinada analiticamente. Operacionalmente as grandezas D_{li} e $\partial\delta$ podem ser transformadas em uma única grandeza denominada de βL , através da seguinte relação:

$$\beta_L = \frac{D_{li}}{\partial\delta} \quad (10)$$

em que:

βL Coeficiente de transferência externa de massa ($L.T^{-1}$).

Assumindo que o gradiente de concentração do adsorvato ao longo da camada limite que circunda o adsorvente comporte-se linearmente, a Equação 9 pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_L = \beta_L(C - C^*) \quad (11)$$

em que:

C Concentração do adsorvato na fase líquida ($M.L^{-1}$);

C^* Concentração do adsorvato na superfície externa do material adsorvente ($M.L^{-1}$).

Considerando que uma determinada massa de adsorvente esteja em contato com uma solução aquosa contendo um adsorvato em um sistema termodinâmico fechado, ou seja, não havendo troca de massa entre a sua vizinhança, e efetuando-se um balanço de massa do adsorvato, pode-se escrever que:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li} = -\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{sol} \quad (12)$$

em que:

$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{li}$ Variação da massa do adsorvato na fase líquida ($M.T^{-1}$);

$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{sol}$ Variação da massa do adsorvato na fase sólida ($M.T^{-1}$).

Matematicamente, a Equação 12 indica que toda a massa transferida da fase líquida irá, necessariamente, para a fase sólida. Substituindo-se a Equação 12 na Equação 11, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{sol} = \beta_L A_s (C - C^*) \quad (13)$$

em que:

A_s Área superficial de toda a massa do material adsorvente presente em solução (L^2).

A massa do adsorvato na fase sólida pode ser expressa como função da massa do material adsorvente e, para isso, divide-se a Equação 13 pela quantidade de massa do adsorvente presente no sistema, de forma que:

$$\frac{\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{sol}}{m_{ca}} = \frac{6 \beta_L (C - C^*)}{\rho_{pc} d_p} \quad (14)$$

em que:

ρ_{pc} Massa específica do material adsorvente ($M.L^{-3}$);

d_p Diâmetro da partícula do material adsorvente (L);

m_{ca} Massa do material adsorvente (M).

Admitindo-se que a massa do adsorvato distribua-se igualmente ao longo da partícula do material adsorvente, a Equação 14 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = - \frac{6 \beta_L (C - C^*)}{\rho_{pc} d_p} \quad (15)$$

em que:

\bar{q} Concentração média do adsorvato na fase sólida ($M.M^{-1}$);

$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ Variação da concentração média do adsorvato na fase sólida durante o processo de adsorção ($M.M^{-1}.T^{-1}$).

Como o ganho de massa do adsorvato no material adsorvente corresponde a sua diminuição na fase líquida, tem-se que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{6 \beta_L (C - C^*) D_{ca}}{\rho_{pc} d_p} \quad (16)$$

em que:

D_{ca} Concentração do material adsorvente na solução ($M.L^{-1}$);

$\frac{\partial C}{\partial t}$ Variação da concentração do adsorvato na fase líquida ($M.L^{-1}.T^{-1}$).

2.2.2.2 Mecanismo de transferência interna de massa

Até o momento, não foi considerado o mecanismo de transporte intraparticular de massa, tendo sido adotado uma concentração constante do adsorvato no interior do adsorvente.

De forma análoga ao mecanismo de transferência externa de massa, o mecanismo de transferência interna de massa no material adsorvente por difusão superficial também pode ser calculado utilizando-se a Primeira Lei de Fick. Portanto, tem-se que:

$$J_s = - \rho_{pc} D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (17)$$

em que:

J_s Massa transferida por unidade de área na unidade de tempo pelo mecanismo de difusão superficial ($M.L^{-2}.T^{-1}$);

D_s Coeficiente de difusão superficial ($L^2.T^{-1}$);

$\frac{\partial q}{\partial r}$ Gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida ao longo de uma distância qualquer r do centro da partícula do material adsorvedor durante o processo de adsorção ($M.M^{-1}.L^{-1}$).

Partindo-se da Primeira Lei de Fick e efetuando-se um balanço de massa em uma fatia de esfera a uma distância qualquer dr do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção (Sontheimer *et al.*, 1988 e Crittenden, *et al.*, 1980) tem-se que:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = (J_{S,r}) A_r - (J_{S,r+dr}) A_{r+dr} \quad (18)$$

em que:

- $\frac{\partial m}{\partial t}$ Variação da massa do adsorvato no interior do material adsorvente ($M.T^{-1}$);
- $J_{S,r}$ Fluxo de massa do adsorvato na unidade de tempo por difusão superficial a uma distância qualquer r do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção ($M.L^{-1}.T^{-1}$);
- $J_{S,r+dr}$ Fluxo de massa do adsorvato na unidade de tempo por difusão superficial a uma distância qualquer $r+dr$ do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção ($M.L^{-1}.T^{-1}$);
- A_r Área do material adsorvente para valores da distância do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção iguais a r (L^2);
- A_{r+dr} Área do material adsorvente para valores de distância do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção iguais a $r+dr$, ou seja, de toda a massa do material adsorvente presente em solução (L^2).

Admitindo-se uma área circular de raio r , os termos $(J_{S,r})A_r$ e $(J_{S,r+dr})A_{r+dr}$, da Equação 18, podem ser escritos da seguinte forma:

$$J_{S,r} A_r = -4\pi r^2 \rho_{pc} D_s \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_r \quad (19)$$

e

$$J_{S,r+dr} A_{r+dr} = -4\pi (r+dr)^2 \rho_{pc} D_s \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r+dr} \quad (20)$$

O termo $\frac{\partial m}{\partial t}$, que representa o acúmulo do adsorvato no interior do adsorvente, pode ser expresso através da seguinte equação:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t} \right) = \rho_{pc} \frac{4\pi}{3} [(r+dr)^3 - r^3] \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (21)$$

em que:

- $\frac{\partial q}{\partial t}$ Variação da concentração do adsorvato na fase sólida durante o processo de adsorção ($M.M^{-1}.T^{-1}$).

Substituindo-se as Equações 19, 20 e 21 em 18, e dividindo-se por $\rho_{pc} \cdot 4\pi \cdot r^2 dr$, tem-se que:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (22)$$

A Equação 22 é conhecida na literatura por Modelo de Difusão por Superfície Homogênea - HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*). Este modelo foi proposto por Crittenden e Weber (Crittenden, 1976; Crittenden e Weber, 1978a; Crittenden e Weber, 1978b) para descrever o processo cinético da adsorção.

O Modelo de Difusão por Superfície Homogênea descreve a taxa (velocidade) de mudança da concentração na superfície q com tempo t a uma distância qualquer r do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção. O coeficiente difusional D_s representa a taxa de difusão do adsorvato em estudo ao longo da superfície do adsorvente (Skelland, 1974).

O modelo HSDM foi inicialmente desenvolvido para a modelagem cinética da adsorção em carvão granular. Najm *et al.*, 1990 e Najm *et al.*, 1991 mostraram que o modelo também se aplica quando se considera o carvão ativado em pó.

O modelo HSDM é representado por uma equação diferencial de segunda ordem em relação ao espaço e de primeira ordem em relação ao tempo. Assim, são necessárias uma condição inicial e duas condições de contorno para a sua correta resolução:

i. Condição inicial

Assumindo que o material adsorvente não tenha tido nenhum contato com o adsorvato antes do processo de adsorção, pode-se escrever que:

$$q(t = 0, r) = 0 \quad (23)$$

em que:

q Concentração do adsorvato em equilíbrio na fase sólida ($M.M^{-1}$)

ii. Primeira condição de contorno

$$\frac{\partial q(t, r = 0)}{\partial r} = 0 \quad (24)$$

A primeira condição de contorno é válida, pois uma das hipóteses para a formulação do balanço de massa do adsorvato na fase sólida presume que a esfera do material adsorvedor seja isotrópica e esférica.

iii. Segunda condição de contorno

A segunda condição de contorno pode ser obtida igualando-se a massa transferida da fase líquida, na unidade de tempo, que chega até o material adsorvente. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \rho_{pc} \frac{4\pi}{3} R^3 = \beta_L (C - C^*) 4\pi R^2 \quad (25)$$

em que:

R Raio da partícula do material adsorvedor.

No entanto, a grandeza q não é conhecida, devendo ser calculada ao longo de toda a partícula do material adsorvente. Uma vez que o seu valor não é constante espacialmente e, temporalmente, o seu cálculo pode ser efetuado da seguinte forma:

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^R q r^2 dr \quad (26)$$

Substituindo-se a Equação 26 em 25, tem-se que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^R q r^2 dr \right] = \frac{\beta_L (C - C^*) R^2}{\rho_{pc}} \quad (27)$$

Uma segunda expressão, passível de ser utilizada de forma a permitir a obtenção de uma equação de contorno, seria igualar o fluxo de massa na fase líquida ao fluxo de massa na face exterior do material adsorvente. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{\beta_L (C - C^*)}{\rho_{pc} D_S} \quad (28)$$

Embora as duas condições de contorno possam ser utilizadas, Equações 27 e 28, a primeira é preferida, por apresentar maior estabilidade numérica (Crittenden *et al.*, 1980; Crittenden *et al.*, 1978a; Crittenden *et al.*, 1978b).

Como não é possível definir a concentração do adsorvato na superfície externa do material adsorvente, é assumida a hipótese de que o equilíbrio entre o adsorvato na fase líquida e na fase sólida seja imediato, o que, matematicamente, pode ser escrito da seguinte forma:

$$q(t > 0, r = R) = f(C^*(t, r = R)) \quad (29)$$

A função f que relaciona ambas as grandezas (q e C^*) pode ser expressa através de uma isoterma de adsorção conhecida. Para isto, utiliza-se o modelo de Freundlich (item 2.2.1.2).

Para complementar a equação do modelo HSDM é necessário considerar o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor e o tipo de reator a ser utilizado.

2.2.2.3 Comportamento hidráulico do sistema adsorvedor

O processo de adsorção pode se apresentar em sistemas no qual o meio adsorvedor está em suspensão na fase líquida ou fixo na fase líquida.

Em geral, os sistemas adsorvedores em suspensão na fase líquida utilizam o carvão ativado em pó (CAP) pelo fato do diâmetro das partículas ser reduzido e garantir mais facilmente a sua suspensão. Nos sistemas adsorvedores fixos é utilizado o carvão ativado granular (CAG).

Existem algumas aplicações especiais nos quais o CAG, como meio adsorvedor, pode ser tratado como um sistema em suspensão na fase líquida. Nakhla *et al.* (1990) mostraram um exemplo desta aplicação utilizando reatores (equipamento onde ocorre a adsorção), de leito expandido no tratamento de determinadas categorias de efluentes industriais.

A descrição matemática do comportamento hidráulico dos sistemas adsorvedores, juntamente com as equações de transferência interna de massa, leva ao completo equacionamento dos sistemas adsorvedores.

No projeto de reatores, a geometria do reator determina o percurso do fluido e as características dos sistemas a serem misturados (pH, temperatura, pressão, tempo, etc.), com a finalidade de se obter uma distribuição adequada da alimentação, do material e do calor

envolvido. Assim, tem-se que inúmeros fatores podem ser considerados na previsão do comportamento de um reator (Metcalf e Eddy, 2003).

Os reatores são classificados em três tipos básicos (Levenspiel, 2000):

- i. Descontínuo ou de Batelada;
- ii. Contínuo;
- iii. Semicontínuo.

O reator Descontínuo ou de Batelada é simples, e necessita de poucos acessórios (motor, sistema de mistura, etc.); é ideal para estudos cinéticos em escala experimental. Industrialmente, devido às suas configurações (tamanho, capacidade), é usado quando se trabalha com pouca quantidade de material.

O reator Contínuo é ideal para os casos em que se trabalha com grandes quantidades de material e quando a velocidade do processo é elevada. Os acessórios necessários são muitos (motores, sistema de mistura, sensores, válvulas, etc.), permitindo um controle de qualidade bastante satisfatório.

O reator semicontínuo é um sistema flexível, porém de análise mais difícil do que os demais tipos. Oferece bom controle da velocidade de reação, pois a reação se dá à medida que os reagentes são adicionados.

Os reatores do tipo contínuos mais comuns são:

- i. CSTR (*Continuous-Stirred Tank Reactor*) traduzido como Reator Tanque Agitado Contínuo ou Reator Contínuo de Mistura Completa e;
- ii. PFR (*Plug-Flow Reactor*) Reator tubular de Escoamento Uniforme ou Reator Contínuo de Fluxo em Pistão.

O regime hidráulico considerado neste trabalho foi o de bateladas, que de acordo com Najm *et al.* (1991), pode ser corretamente equacionado utilizando a modelagem matemática do reator CSTR. O modelo matemático do reator PFR, embora não utilizado neste trabalho, será relatado mais adiante, no item (b).

(a) CSTR (Continuous - Stirred Tank Reactor)

O Reator Tanque Agitado Contínuo (CSTR – *Continuous-Stirred Tank Reactor*) é muito utilizado industrialmente e pode ser operado de forma contínua ou em bateladas (Najm, *et al.*, 1991). O modelo do reator CSTR admite que não ocorram variações espaciais na concentração, temperatura ou velocidade da reação através do tanque. O reator CSTR é

mostrado na Figura 3 (Metcalf e Eddy, 2003), sendo possível também atribuir o mesmo formato ao reator em bateladas.

A principal característica deste sistema hidráulico é que a concentração do adsorvato na fase líquida é constante em todo reator. Daí a sua denominação também de Reator Contínuo de Mistura Completa.

Como o transporte externo de massa pode ser desprezado, por ser mais rápido do que o transporte interno de massa por difusão superficial, a concentração efluente do reator será igual à concentração do adsorvato na superfície externa do adsorvente.

Admitindo-se que o equilíbrio seja imediato, entre o adsorvato na fase sólida e fase líquida na superfície externa do adsorvente, a concentração de ambos poderá ser relacionada através de uma isoterma. Assim sendo, considerando unicamente o transporte interno de massa por difusão superficial, a Equação diferencial 22, aqui repetida, permanece válida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \cdot \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + D_s \cdot \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \quad (30)$$

O Modelo de Difusão por Superfície Homogênea (Equação 30) descreve a taxa (velocidade) de mudança da concentração na superfície q com tempo t a uma distância qualquer r do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção. O coeficiente difusional D_s representa a taxa de difusão do adsorvato em estudo ao longo da superfície do adsorvente (Skelland, 1974).

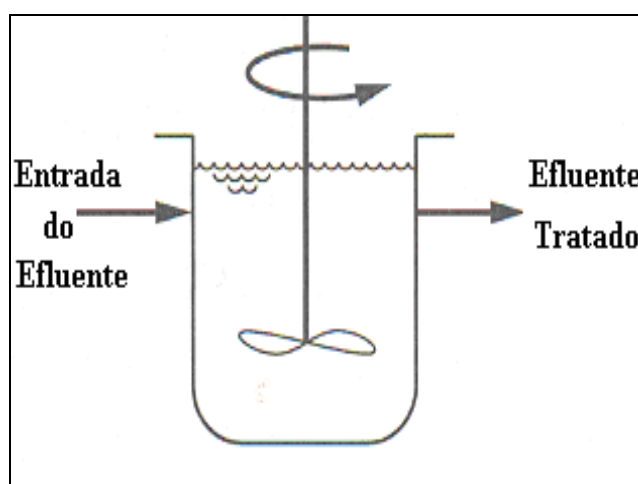


Figura 3: Reator CSTR/bateladas

A condição inicial e as duas condições de contorno para a resolução da Equação 30 são:

i. Condição inicial

$$t = 0, 0 \leq r \leq R, q = 0 \quad (31)$$

ii. Primeira condição de contorno

$$r = 0, t \geq 0, \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (32)$$

iii. Segunda condição de contorno

$$r = R, q = K.C_{ef}^{\frac{1}{n}} \quad (33)$$

em que:

- K Constante da isoterma de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do material ($M.M^{-1}$);
- C_{ef} Concentração do adsorvato na fase líquida, constante em todo reator ($M.L^{-1}$);
- n Constante da isoterma de Freundlich que indica a eficiência do processo de adsorção.

Crank (1967) e Skelland (1974) propuseram uma solução analítica para a Equação 30, tendo como condição inicial a Equação 31 e condições de contorno as Equações 32 e 33, a saber:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} e^{\left(\frac{-D_s i^2 \pi^2 t}{R^2}\right)} \quad (34)$$

em que:

- q_∞ Concentração do adsorvato na fase sólida em contato com o adsorvato na fase líquida em um tempo suficientemente longo para que o equilíbrio seja atingido ($M.M^{-1}$);
- t Tempo de contato entre a fase sólida e a fase líquida, numericamente igual ao tempo da retenção hidráulica do sistema (T);

q_t Concentração do adsorvato na fase sólida em contato com o adsorvato na fase líquida após um intervalo de tempo t ($M.M^{-1}$).

A isoterma de Freundlich pode ser utilizada para calcular o valor de q_∞ .

$$q_\infty = K.C_{ef}^{\frac{1}{n}} \quad (35)$$

Conseqüentemente, a massa de adsorvato na fase sólida após um determinado tempo de contato, pode ser calculada por:

$$q_t = K.C_{ef}^{\frac{1}{n}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} e^{\left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2} \right)} \right] \quad (36)$$

Nakhla *et al.* (1990) notaram que o tempo de contato entre o carvão ativado em pó e a água num reator CSTR segue uma distribuição exponencial. Esta distribuição é denominada de tempo de retenção hidráulica e pode ser expresso da seguinte maneira:

$$E(t) = \frac{e^{-(t/t_h)}}{t_h} \quad (37)$$

em que:

$E(t)$ Função de distribuição dos tempos de retenção da fase líquida e sólida no interior do reator (T^{-1});

t_h Tempo de retenção hidráulica (T^{-1}).

Assim sendo, a concentração do adsorvato na fase sólida com tempo de retenção igual a t_h , pode ser calculado através da seguinte equação:

$$q_{th} = \int_0^{\infty} q_t \frac{e^{-t/t_h}}{t_h} dt \quad (38)$$

Substituindo-se o valor de q_t da Equação 36 na Equação 38 e resolvendo a sua integração, tem-se que:

$$q_{th} = K C_{ef}^{\frac{1}{n}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 \left(1 + \frac{D_s i^2 \pi^2 t_h}{R^2} \right)} \right] \quad (39)$$

Para o reator CSTR com concentração efluente C_0 e dose do adsorvente D_{ca} a equação do balanço de massa é expressa como:

$$C_0 - C_{ef} - D_{ca} q_{th} = 0 \quad (40)$$

em que:

C_0 Concentração inicial do adsorvato ($M.L^{-1}$).

Substituindo-se q_{th} dado pela Equação 39 em 40, tem-se que:

$$C_0 - C_{ef} - D_{ca} K C_{ef}^{\frac{1}{n}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 \left(1 + \frac{D_s i^2 \pi^2 t_h}{R^2} \right)} \right] = 0 \quad (41)$$

A Equação 41 é não linear em C_{ef} . Então, dada a concentração do adsorvato inicial C_0 , a característica do processo no reator CSTR (t_h), as características do adsorvato (K , n e D_s) e as características do adsorvente (R) a Equação 41 pode ser utilizada para encontrar a concentração efluente C_{ef} .

Para a resolução de equações não lineares, alguns métodos matemáticos têm sido utilizados, como por exemplo, método de Newton-Raphson ou Método das Tangentes e o Método da Bissecção ou Dicotomia (Conte e deBoor, 1980; MATLAB® 2007 (a) e (b)).

(b) PFR (Plug- Flow Reactor)

O reator PFR consiste em um tubo cilíndrico e é usualmente operado em regime estacionário, como o CSTR. O Reator PFR é mostrado na Figura 4 (Metcalf e Eddy, 2003).

Para propósitos do estudo, consideram-se os sistemas nos quais o escoamento é turbulento e o fluxo pode ser modelado uniformemente. Isto é, não existe variação radial na

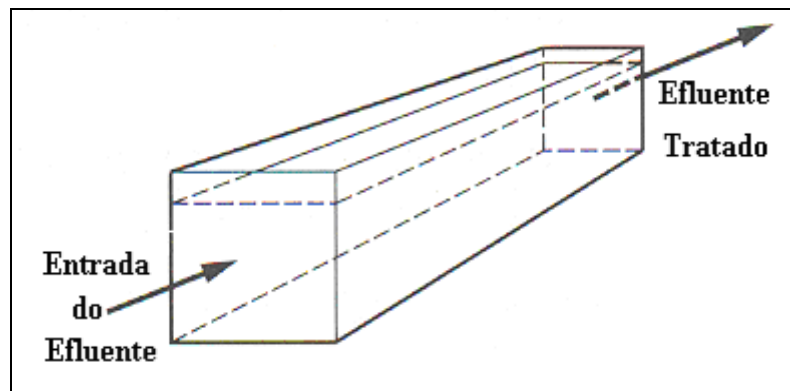
concentração e o reator é designado como tendo o Escoamento Uniforme (PFR – *Plug-Flow Reactor*) ou ainda reator contínuo de fluxo em pistão.

No reator PFR os reagentes são continuamente consumidos à medida que avançam no reator ao longo de seu comprimento. Na modelagem matemática deste tipo de reator, considera-se que a concentração varia continuamente através do reator.

Para um modelo PFR com um tempo de retenção hidráulica t_h a concentração do adsorvato, C , decresce com o tempo, de C_0 em $t = 0$ para C em $t = t_h$. Então para obter o modelo PFR, as equações do HSDM (equações 22 à 24) devem ser complementadas com uma expressão que relate o decréscimo da concentração do adsorvato C com tempo t através do reator (Najm, 1991).

A quantidade do adsorvato presente na superfície da partícula do adsorvente a qualquer tempo t através do reator é determinada dividindo-se a partícula esférica de raio R em um número de elementos de volume de espessura dr .

a)



b)

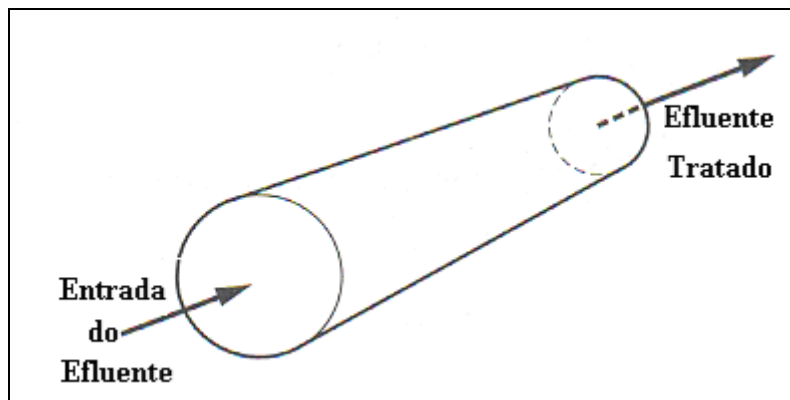


Figura 4: Reatores PFR: (a) retangular e (b) cilíndrico

Cada elemento de volume é igual a $4\pi r^2 dr$. A massa total de adsorvato presente na partícula do adsorvente em pó m_t é assim integrada ao longo da partícula como mostra a Equação 42.

$$m_t = \int_0^R q\rho(4\pi r^2 dr) \quad (42)$$

em que:

m_t Massa total do adsorvato presente na partícula do adsorvente ($M.L^{-3}$);

ρ Densidade aparente da partícula do adsorvente ($M.L^{-3}$).

Rearranjando os termos da Equação 42, temos a Equação 43:

$$m_t = 4\pi\rho \int_0^R q r^2 dr \quad (43)$$

O número de partículas N do adsorvente por unidade de volume do reator é assim calculado (Najm, 1991):

$$N = \frac{3D_{ca}}{4\pi\rho R^3} \quad (44)$$

em que:

N Número de partículas do adsorvente por unidade de volume do reator (L).

Então, a massa do adsorvato m_t adsorvida na superfície de todo o material adsorvente a qualquer tempo t , é calculado multiplicando a Equação 44 pela Equação 43.

$$M_t = \frac{3D_{ca}}{R^3} \int_0^R q r^2 dr \quad (45)$$

em que:

M_t Massa do adsorvato adsorvida na superfície de todo o adsorvente a qualquer tempo t ($M.L^{-1}$).

Finalmente a Equação 46 é utilizada para expressar a taxa de decréscimo da concentração C do adsorvato na fase líquida utilizando o reator PFR.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dM_t}{dt} = -\frac{3D_{ca}}{R^3} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R q r^2 dr \quad (46)$$

em que:

$\frac{dC}{dt}$ Decréscimo da concentração do adsorvato na fase líquida ($M.M^{-1}.T^{-1}$)

$\frac{dM_t}{dt}$ Decréscimo da massa do adsorvato adsorvido na superfície de todo material adsorvente ($M.M^{-1}.T^{-1}$)

Desta forma, as Equações 30 à 33 e Equação 46 podem ser utilizadas para descrever o processo de adsorção utilizando adsorvente em pó, e levando em consideração o comportamento hidráulico do Reator de Escoamento Uniforme (PFR).

2.3 ESTUDOS TERMODINÂMICOS

As reações químicas ocorrem sempre no sentido do sistema adquirir um nível menor de energia. Há vários fatores que quando examinados conjuntamente contribuem para que este efeito seja observado nos diversos sistemas (Castellan, 1996).

Na maioria das vezes, entretanto, é difícil avaliar, por exemplo, a espontaneidade de um processo. As dificuldades provêm do fato de que a espontaneidade depende da variação da entropia total do sistema e de suas vizinhanças, ou seja, de todo o universo. Com isso, torna-se bastante inconveniente tentar estimar a variação da entropia do universo a fim de prever se certo processo pode ou não ocorrer no laboratório (Russel, 1994).

Felizmente há uma maneira de contornar este problema através de um método para previsão de espontaneidade que não requer uma análise explícita do universo, tornando a temperatura e a pressão constantes. Isto quer dizer que é possível calcular, através das isotermas de adsorção, constantes termodinâmicas consideradas a pressão constante, como a entalpia (ΔH) e a energia livre de Gibbs (ΔG). Uma vez que a variação de pressão dentro de um ambiente laboratorial é praticamente nula (Russel, 1994).

A entalpia considera o calor envolvido em uma transformação sem que ocorra alteração na pressão do sistema e a energia livre de Gibbs mede a energia de um sistema para

a realização de um trabalho. Esta energia é definida como a diferença de entalpia e o produto da temperatura e da entropia (Castellan, 1996), ou seja:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (47)$$

em que:

- T Temperatura (K);
- ΔG Variação da energia livre de Gibbs;
- ΔS Variação da entropia do sistema;
- ΔH Variação da entalpia aparente do sistema.

A relação entre o sinal de ΔG e a espontaneidade de uma transformação, à temperatura e pressão constantes, é resumida na Tabela 5 segundo Russel (1994).

Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, ΔG é menor do que zero. O termo ΔH revela os calores de adsorção emanados do processo de adsorção. É com base neste valor que será determinado o tipo da adsorção ocorrida (física ou química). A variação da entalpia também dará a indicação se o processo é exotérmico ($\Delta H < 0$) ou endotérmico ($\Delta H > 0$).

Na Tabela 1 foram mostrados que os valores da entalpia do processo de adsorção ou calores de adsorção inferiores a 10 kJ.mol^{-1} são característicos da adsorção física e os superiores a 20 kJ.mol^{-1} são típicos da adsorção química. Os calores de caráter intermediário, ou seja, entre 10 e 20 kJ.mol^{-1} são característicos da mudança de caráter físico para químico.

Os objetivos deste trabalho, no que diz respeito aos estudos termodinâmicos do processo de adsorção, são as determinações das constantes termodinâmicas ΔG e ΔH a fim de avaliar a espontaneidade dos processos de adsorção e os calores de adsorção respectivamente. Tais estudos serão empregados na avaliação termodinâmica da adsorção de fenol em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó.

Tabela 5: Relações entre ΔG e tipos de transformações no sistema

| ΔG (T e P Constantes) | Transformações |
|-------------------------------|--|
| <0 (negativo) | Espontânea; |
| = 0 | Nenhuma transformação, o sistema está em equilíbrio; |
| >0 (positivo) | Não – espontânea. |

Os autores Banat e Al-Asheh (2000) e Al-Asheh *et al.* (2003) citam os trabalhos de Viraraghavan e Kapoor (1994) e Eligwe *et al.* (1999) que os termos ΔG e ΔH podem ser assim obtidos:

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H}{RT} \quad (48)$$

e

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \text{ou} \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (49)$$

ou

$$\ln\left(\frac{1}{b}\right) = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (50)$$

em que:

- R' Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- b' Constante de Langmuir que está relacionada à energia de adsorção utilizada para os cálculos termodinâmicos.

De acordo com a Equação 48, ΔH pode ser estimado graficamente fazendo-se ($\ln b$ versus $\frac{1}{T}$). A equação de reta obtida $y = A + Bx$ apresentará o coeficiente linear correspondente a:

$$A = \ln b \quad (51)$$

e o coeficiente angular correspondente a:

$$B = \frac{\Delta H}{R'} \quad (52)$$

2.4 FERRAMENTA COMPUTACIONAL

O desenvolvimento da ferramenta computacional para simular o processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó foi baseado no modelo HSDM e sua resolução considerando o comportamento hidráulico do

sistema adsorvedor (bateladas). Tal ferramenta é uma das contribuições adicionais deste trabalho.

A ferramenta proposta possibilitará a simulação de diferentes cenários envolvendo a concentração do adsorvato (fenóis totais e carbono orgânico total) até o limite de saturação do material adsorvedor (xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó) ou de acordo com as necessidades operacionais (aumento de volume de efluente, quantidade de reatores disponíveis, etc.). O resultado principal das simulações através do *software* é, entre outros, a previsão da quantidade de material adsorvedor necessária para remoção do contaminante do efluente considerado (capacidade limite).

A previsão dos limites operacionais fará com que a qualidade do efluente líquido tratado seja controlada, implicando o controle maior no lançamento das águas tratadas para os corpos receptores. Pode-se considerar ainda a definição de regras operacionais para o tratamento de efluentes, tais como volume de reatores a serem utilizados ou volumes de efluentes a serem alocados nos reatores, etc.

O principal benefício da ferramenta computacional é, em princípio, a avaliação da viabilidade técnica da implantação do sistema de tratamento de efluente líquido por adsorção em xisto e catalisador exaurido de FCC. A implantação de uma unidade de adsorção utilizando tais materiais adsorvedores diminuiria os custos relacionados ao tratamento destes efluentes, tanto na redução da carga poluidora, quanto no atendimento dos padrões de descarte de efluentes em corpos receptores.

Posteriormente esta ferramenta pode ser acrescentada ao treinamento de operadores e técnicos da engenharia de processos e de meio ambiente.

2.5 ADSORÇÃO EM ADSORVENTES NÃO CONVENCIONAIS

O emprego de materiais adsorvedores não convencionais torna-se uma opção cujo objetivo principal é diminuir os custos com o tratamento de efluentes líquidos industriais que fazem uso do processo de adsorção, em substituição aos materiais adsorvedores comerciais (carvão ativado, zeólitas, sílica gel, argilas, etc.).

Em virtude da diversificação de condições experimentais encontradas nos estudos do processo de adsorção pesquisados, torna-se difícil uma relação direta da eficiência destes materiais frente ao processo de adsorção. Sendo assim, só serão estabelecidas correlações quando os estudos apresentarem condições experimentais semelhantes.

A revisão da literatura a seguir retrata inicialmente o estudo dos materiais adsorvedores não convencionais obtidos das mais variadas fontes, incluindo o uso de catalisador exaurido de FCC no processo de adsorção, uma vez que tem sido pouco citado pela literatura (Stachiw *et al.*, 2006). Posteriormente, devido a grande quantidade de estudos relacionados, é retratada a utilização específica do xisto como material adsorvente não convencional.

2.5.1 Utilização de Adsorventes não Convencionais Empregados na Remoção de Poluentes

Panday *et al.* (1985) empregaram cinzas de plantas, como material adsorvente não convencional, para a remoção de cobre de soluções aquosas, obtendo 70% de remoção. Observaram que o processo é fortemente afetado pela concentração do poluente, pelo pH e pela temperatura da solução.

Caturla *et al.* (1988) utilizaram carvões preparados com caroços de azeitonas para a adsorção de fenóis substituídos (4-nitrofenol, 2,4 dinitrofenol e 2,4 diclorofenol) presentes em soluções aquosas, concluindo que o processo de adsorção é controlado predominantemente pelas dimensões do poro do carvão. Se o poro for maior que a dimensão de uma molécula específica do composto fenólico estudado, o processo é controlado pela natureza química do carvão e pela natureza química do grupo substituinte no fenol.

Daifullah *et al.* (1997) propuseram o uso de resíduos pirolizados de ossos de animais para remoção de poluentes em efluentes aquosos, particularmente o ρ -nitrofenol. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção atingida foi de 111,0 miligramas do adsorvato por grama do adsorvente ($mg.g^{-1}$).

Ricou *et al.* (1999) verificaram que as cinzas do bagaço de cana possui características adsorvedoras, sendo que os principais parâmetros que influenciam no processo de adsorção para esta matriz são: pH da solução, o aumento do óxido de cálcio na relação adsorvente/óxido de cálcio e a origem do adsorvente.

Gupta e Ali (2000) estudaram as potencialidades adsorvedoras do bagaço de cana, obtendo 95% de remoção de cobre e zinco de efluentes aquosos.

Nos estudos conduzidos por Banat e Al-Asheh (2000), penas de frango foram utilizadas como adsorvedores para a remoção de fenol de efluentes aquosos. Os autores concluíram que a remoção do fenol é favorecida pelo aumento: da concentração inicial do adsorvato; da concentração do adsorvente; da temperatura e do pH da solução. A capacidade

máxima de adsorção conseguida a 20°C foi de 19,46 $mg.g^{-1}$ e a 40°C foi igual a 54,61 $mg.g^{-1}$ utilizando concentrações de fenol que variaram de 10 a 100 $mg.L^{-1}$. Tais resultados mostram que existe potencialidade de uso deste adsorvente na remoção de fenol.

Ortiz (2000) utilizou resíduo siderúrgico composto predominantemente por magnetita (composto de óxido de ferro - Fe_2O_3) como adsorvente não convencional para remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Foram verificados também a espontaneidade e o caráter endotérmico do processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção, por Langmuir, obtida para os íons metálicos níquel, cobre, cádmio e chumbo foram iguais a 0,65 $mg.g^{-1}$, 3,70 $mg.g^{-1}$, 5,56 $mg.g^{-1}$ e 16,7 $mg.g^{-1}$ respectivamente.

Dutta *et al.* (2001) demonstraram que o pó da serragem de madeira pode ser utilizado como adsorvente. Os autores estudaram o mecanismo de adsorção do p-nitrofenol em soluções aquosas e verificaram que tanto mais favorável será o processo de adsorção, quanto maior for a concentração inicial do poluente e mais baixa a temperatura. Os autores verificaram também que a adsorção não é afetada pelo diâmetro da partícula do adsorvente. Entretanto, os diâmetros utilizados no estudo não foram colocados de forma clara. Normalmente a redução da partícula do material adsorvente tende a aumentar a área superficial, implicando o aumento da superfície à adsorção e consequentemente aumentando a capacidade de adsorção.

Bayat (2002) conduziu seus estudos com a finalidade de confirmar as relações encontradas por Ricou *et al.* (1999), principalmente no que se refere ao aumento de óxido de cálcio na adsorção. O autor comparou as propriedades adsorptivas de duas amostras de bagaço de cana de açúcar para a remoção de níquel, cobre e zinco. O estudo além de confirmar as relações encontradas anteriormente por Ricou *et al.* (1999), mostrou ainda que a capacidade adsorptiva encontrada é tão boa quanto a do carvão ativado.

Denizli *et al.* (2002) utilizaram como material adsorvedor o polímero PHEMA (poli(2-hidroxietil metacrilato)) na remoção de nitrofenóis de soluções aquosas. As capacidades adsorptivas medidas para os compostos estudados 2-nitrofenol, 4-nitrofenol e 2,4-dinitrofenol foram iguais a 104,3 $\mu mol.g^{-1}$, 112,6 $\mu mol.g^{-1}$ e 87,8 $\mu mol.g^{-1}$ respectivamente. Os resultados indicam que a posição do nitro composto interfere no processo de adsorção.

Pan *et al.* (2003) mostram que é possível utilizar as cinzas de lodo de esgoto estabilizado como adsorvente para a remoção de cobre de efluentes industriais. A capacidade de remoção ficou em torno dos 3,2 a 4,1 $mg.g^{-1}$ e os mecanismos envolvidos na remoção do

adsorvato incluem a atração eletrostática inicialmente, a formação de um complexo na superfície do material adsorvedor e finalmente a troca catiônica. Em geral, estudos envolvendo o metal cobre devem ter um controle rigoroso de pH, pois em certos valores ocorre a precipitação na forma de hidróxido. Os autores supracitados indicam que essa precipitação ocorre a pH maior que 6,2.

O lodo de esgoto com diversos tipos de pré-tratamentos foi utilizado por Otero *et al.* (2003) na remoção do corante azul de metileno. A capacidade de adsorção encontrada foi dependente da origem do lodo de esgoto (urbano e industrial) e do pré-tratamento dado ao adsorvente, atingindo o máximo de $114,94 \text{ mg.g}^{-1}$ para esgoto urbano e $86,96 \text{ mg.g}^{-1}$ para o esgoto industrial, avaliados pela constante de Langmuir. O pré-tratamento aplicado para estes dois adsorventes provenientes do lodo foi apenas a secagem, o que de certo modo indica a viabilidade financeira do uso destes materiais adsorvedores para uma futura aplicação industrial.

Al-Asheh *et al.* (2003) estudaram a adsorção de fenol usando diferentes tipos de bentonitas ativadas. Os resultados indicam que a capacidade de remoção de fenol foi aumentada com o pH inicial da solução aquosa e diminuída com a temperatura. As temperaturas estudadas foram de 25, 35 e 45°C. Apesar de importante no estudo da influência do pH no processo de adsorção, o PCZ (Ponto de Carga Zero), valor de pH onde a superfície do adsorvente atua como um tampão, não foi incluída na discussão dos referidos autores, o que de certa forma torna difícil a compreensão permeabilizada dos fenômenos envolvidos com relação à esta variável.

A remoção de fenol usando Montmorillonita com e sem ativação foi estudada por Yapar e Yilmaz (2004). Os resultados indicam que a maior capacidade de remoção foi atingida através da ativação do argilomineral com hidrotalcita, chegando a 52% de remoção de fenol da solução a 100 mg.L^{-1} com relação de 1/100 partes de adsorvente na solução. Os demais adsorventes atingiram cerca de 8% de remoção.

Fonseca *et al.* (2004) empregaram carvão obtido da pirólise da borracha de pneus na remoção de íon metálicos de solução aquosa. Rodrigues *et al.* (2004) estudaram a utilização de argilas (com e sem ativação química) na remoção de níquel de efluentes sintéticos. Para ambos os estudos, a remoção atingida foi comparável à do carvão ativado industrial.

O uso de bagaço de cana como material adsorvente na remoção de contaminantes de efluente derivados de petróleo (gasolina e n-heptano) foi estudado por Brandão *et al.* (2006). Os resultados mostraram que é possível adsorver até 99% de gasolina e 90% de n-heptano

contidos em solução a 5% destes contaminantes. A capacidade máxima de adsorção por Langmuir foi de $8,36 \text{ mL.g}^{-1}$ para o sistema água/gasolina e $2,78 \text{ mL.g}^{-1}$ para o sistema água/n-heptano. A proporção de gasolina/bagaço de cana utilizada foi de 1,50 a 25,00 mL.g^{-1} , enquanto para n-heptano/bagaço foi de 1,50 a $7,50 \text{ mL.g}^{-1}$.

Stachiw *et al.* (2006) mostram em um estudo preliminar que o catalisador exaurido de FCC tem potencialidade de uso no tratamento de águas residuárias industriais. Os resultados indicaram que o adsorvente é eficiente para a remoção do corante azul de metileno de solução aquosa. A metodologia utilizada foi a de fixar a concentração do corante e variar a massa do adsorvente (0,05 a 3,0 g). Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção pode variar de acordo com a concentração do corante estudada. Para a concentração inicial de 600 mg.L^{-1} , a capacidade máxima de adsorção foi igual a $86,2 \text{ mg.g}^{-1}$ por Langmuir e $28,4 \text{ mg.g}^{-1}$ por Freundlich. Quando a concentração inicial foi de 120 mg.L^{-1} os parâmetros de Langmuir apontaram $55,9 \text{ mg.g}^{-1}$ e Freundlich igual $15,1 \text{ mg.g}^{-1}$. O índice de iodo verificado foi de $62,0 \text{ mg.g}^{-1}$.

O uso de argila natural peruana com alto conteúdo de montmorillonita modificada com Hexadeciltrimetil amônio (HDTMA) e termo ácida ativada foi estudada por Delgadillo *et al.*, (2006) na retenção de Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio (LAS). Os resultados mostram que a argila modificada chegou a adsorver cerca de 45,5% de uma solução de LAS de 400 mg.L^{-1} , resultando em uma capacidade máxima de adsorção, pela constante de Langmuir, de $2,8 \text{ mg.g}^{-1}$. A argila com ativação termo ácida teve uma capacidade de adsorção de $0,018 \text{ mg.g}^{-1}$ pelo mesmo modelo de adsorção, indicando a melhor via de ativação por HDTMA, devido a hidrofobicidade deste material e a interação eletrostática entre a argila modificada e o surfactante aniônico. Apesar de não ter sido explorada pelo autor acredita-se que a ativação termo ácida apresente menores custos financeiros do que a com HDTMA, por isso, numa possível aplicação industrial este aspecto deve ser mais bem explorado.

As argilas basáltica e bentonita modificadas organicamente com hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e feniltrimetilamônio (TMPA) foram empregadas na remoção de fenol de solução aquosa por Richards e Bouazza (2007). Os autores encontraram para os experimentos conduzidos à baixas concentrações ($<2 \text{ mg.L}^{-1}$) capacidade máxima de adsorção, por Freundlich, iguais a $13 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$ para Basáltica+TMPA, $21 \pm 2 \text{ mg.g}^{-1}$ para bentonita+HDTMA e $187 \pm 40 \text{ mg.g}^{-1}$ para bentonita+TMPA. Para altas concentrações (5 a

30 mg.L⁻¹), a argila basáltica modificada com TMPA e HDTMA, apresentou capacidades máximas de adsorção iguais a 20±7 mg.g⁻¹ e 123±4 mg.g⁻¹ respectivamente utilizando o modelo de Freundlich.

Além de indicar o aumento significativo na capacidade de adsorção com as ativações com TMPA e HDTMA, o estudo de Richards e Bouazza (2007) sugere o aumento da capacidade de adsorção dos adsorventes em altas concentrações do adsorvato. Isto foi verificado também por Stachiw *et al.* (2006), que, de certa forma já era esperado, pois com o aumento da concentração do adsorvato implica um maior contato entre estes e a superfície ativa dos adsorventes, resultando em uma maior capacidade de adsorção.

2.5.2 Utilização de Xisto como Adsorvente na Remoção de Poluentes

Os estudos de Fox *et al.* (1980) e Bell *et al.* (1984) foram alguns dos trabalhos pioneiros a investigar a utilização do xisto como material adsorvedor para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes aquosos.

Charlesworth (1986) empregou as cinzas de xisto (ativado com ácidos minerais) como material adsorvente para a remoção dos compostos orgânicos nitrogenados (piridina, quinolina e 2,6-dimetilpiridina) de óleo extraído do próprio xisto. O estudo demonstrou em seus melhores resultados uma redução de até 90% dos compostos citados, com uso de 0,1 a 4 g.g⁻¹ (adsorvente/adsorvato). A forma de apresentação dos resultados dificultou um melhor esclarecimento quanto a capacidade do xisto em remover os referidos compostos.

Zhu *et al.* (1988) empregaram o xisto como adsorvente para a remoção dos compostos orgânicos quinolina e piridina em soluções aquosas, visando avaliar o grau de competição destes compostos pelos sítios ativos do adsorvente. Os resultados obtidos demonstraram que não há competição significativa entre os compostos mencionados e que o processo de adsorção apresenta uma particular afinidade por meios básicos. Isto já era esperado, pois o mecanismo de transferência de prótons na molécula da quinolina, por exemplo, e que governa o processo de adsorção, é mais acentuada em soluções básicas.

Essington (1992) utilizou o xisto proveniente dos estados do Colorado e Kentucky, Estados Unidos, na remoção de Piridina de solução aquosa, sendo que a redução da concentração do adsorvato ficou abaixo de 10 mg.L⁻¹ em uma concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. O autor ainda ressalta que a baixa capacidade de remoção de piridina pelos adsorventes de xisto estudados não é um empecilho para o uso deste na remoção de

compostos orgânicos, pois de acordo com a revisão da literatura realizada no referido trabalho, o xisto possui relevante capacidade de remoção, dependendo dos compostos orgânicos e do processamento do xisto considerado.

Zhu *et al.* (1995) utilizaram as cinzas de xisto como material adsorvente para o estudo do processo de adsorção do composto orgânico quinolina em pH básico. O objetivo foi avaliar o grau de interferência de sais no processo de adsorção. Os autores concluíram que os cátions sódio (Na^+), cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}), potássio (K^+) e amônio (NH_4^+) têm um efeito significativo no processo de adsorção, enquanto que os ânions apresentam pouco efeito.

Os estudos conduzidos por Darwish *et al.* (1996) demonstram a utilização do xisto sem qualquer tratamento prévio como adsorvente para remoção de fenóis de soluções aquosas. Os autores avaliaram o efeito do pH da solução e da presença dos sais cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e iodeto de potássio (KI) no processo de adsorção. Os resultados obtidos mostram que em soluções muito ácidas ($\text{pH} = 3$) a presença destes sais não tem influência na capacidade de adsorção, no entanto, acelera o equilíbrio do processo de adsorção. Em soluções muito básicas ($\text{pH} = 11$) a presença destes sais reduz o efeito adsorvente do xisto. A capacidade máxima de adsorção foi de $0,005 \text{ mg.g}^{-1}$ com a constante de Langmuir e $0,011 \text{ mg.g}^{-1}$ para a constante de Freundlich, ambos avaliados a 30°C .

Tütem *et al.* (1998) estudaram a utilização do xisto para a remoção de clorofenóis (2-clorofenol e 2,4-diclorofenol) em soluções aquosas, utilizando ativação química (ácido clorídrico - HCl). O estudo demonstrou uma maior capacidade de adsorção para o 2,4 diclorofenol igual a $9,2 \pm 0,8 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o 2-clorofenol igual a $9,2 \pm 1,4 \text{ mg.g}^{-1}$.

Gharaibech *et al.* (1998) estudaram a utilização do xisto pirolizado para a remoção de metais pesados de soluções aquosas. Os autores verificaram que, para os metais pesados estudados (cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr) e níquel (Ni)), somente houve adsorção dos metais cádmio, cobre e zinco, com capacidade máxima de adsorção iguais a $1,19 \text{ mg.g}^{-1}$, $37,96 \text{ mg.g}^{-1}$ e $11,41 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente, avaliados pela constante de Freundlich. Para os outros metais não houve adsorção significativa.

Abu-El-Sha'ar *et al.* (1999) estudaram a remoção de corantes (corante catiônico: azul de metileno e corante aniônico: alaranjado de metila) utilizando xisto jordaniano pirolizado em laboratório com posterior lavagem com água quente. A capacidade de remoção do corante catiônico, pela constante de Freundlich foi de $449,88 \text{ mg.g}^{-1}$. O corante aniônico não apresentou adsorção significativa, indicando a baixa relação existente entre a superfície do xisto retornado com o referido corante.

Al-Qodah (2000) empregou as cinzas de xisto como material adsorvente para a remoção dos compostos coloridos na indústria têxtil. Os melhores resultados apontados são para uma redução de 90% dos contaminantes considerados. O estudo traz ainda uma modelagem matemática do processo de adsorção e indica que o coeficiente difusional aumenta com a velocidade de agitação e a temperatura do sistema adsorvedor.

Al-Asheh *et al.* (2003) empregaram o xisto pirolizado como material adsorvente para remoção de compostos fenólicos de efluentes líquidos. Os autores utilizaram a ativação física, por meio do dióxido de carbono (CO₂) e ativação química, através do cloreto de zinco (ZnCl₂) e avaliaram a influência de sais no processo de adsorção. Os estudos demonstraram que a ativação química teve melhores resultados. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 7,6 mg.g⁻¹, ressaltando ainda que a presença de sais não interferiu no processo de adsorção.

Na tentativa da elaboração de um material adsorvente com boas propriedades adsorvedoras a partir do xisto proveniente do Marrocos, Oumam *et al.* (2003) apresentam um procedimento de retirada de carbonatos do xisto. A avaliação da potencialidade deste adsorvente foi realizada utilizando-se como adsorvatos o corante azul de metileno (indicativo de adsorção de moléculas orgânicas) e íons dicromato (indicativo de adsorção de metais).

Nas condições ótimas operacionais obtidas por Oumam *et al.* (2003) (retirada de carbonatos com ataque ao xisto por ácido clorídrico 6N e ativação térmica a 250°C por 1 hora) os resultados alcançados mostraram que a capacidade máxima de adsorção, pela constante de Langmuir, foi de 212,0 e 26,6 mg.g⁻¹ respectivamente para o azul de metileno e íon dicromato (pH = 2).

Nos estudos conduzidos por Al-Asheh *et al.* (2004), os autores utilizaram o xisto pirolizado (com ativação física, através do CO₂ e química, através do ZnCl₂) no processo de adsorção específica do composto 4-nitrofenol em soluções aquosas. Os melhores resultados foram obtidos através da ativação química. A capacidade máxima obtida foi de 6,03 mg.g⁻¹.

Adsorventes a base de carbono e aluminossilicatos foram obtidos do xisto Jordânico por Shawabkeh (2004). Os materiais adsorventes ativados quimicamente com ácidos mostraram boa capacidade de remoção do corante azul de metileno, sendo o adsorvente ativado com ácidos e posterior banho em solução de hidróxido de potássio foi o que apresentou o melhor resultado, chegando à capacidade máxima de adsorção igual a 324,2 mg.g⁻¹ avaliado pela constante de Langmuir.

Ichcho *et al.* (2005) estudaram a influência da ativação química na porosidade e estrutura dos adsorventes de xisto do Marrocos e usaram o corante azul de metileno para

estimar a melhor condição experimental. Os resultados indicam que nas melhores condições experimentais (1 hora de ativação química com ácido fosfórico a 80% (v/v) na temperatura de 250°C), a capacidade de adsorção do xisto ativado foi de 370 mg de corante por grama de xisto ativado, avaliado pela constante de Langmuir. Este adsorvente teve área superficial BET de $315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o que é excepcional em termos de xisto brasileiro, cujo valor máximo descrito em literatura é de $65,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Pimentel *et al.*, 2006: xisto retornado sem ativação).

O xisto retornado proveniente do processo industrial PETROSIX/PETROBRAS sem qualquer tipo de tratamento foi utilizado por Pimentel *et al.* (2006) na remoção de chumbo (II) em solução aquosa. Os autores encontraram remoção de chumbo (II) em solução aquosa superior a 85% para um pH ótimo entre 5 e 6, chegando a próximo de 100% de remoção com 1,4 gramas de xisto em uma solução de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ deste metal. Ressalta-se neste estudo a área superficial específica de $65,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

A remoção do corante azul reativo 5G pelo xisto retornado, subproduto PETROSIX/PETROBRAS, foi estudado por Lambrecht *et al.* (2006). Os resultados mostraram que em sistemas dinâmicos (colunas de adsorção) o xisto é mais eficiente do que o carvão ativado na remoção do corante, devido à maior mesoporosidade apresentada pelo xisto retornado, onde o corante tem menores problemas difusionais, comparado à maior microporosidade apresentada pelo carvão ativado.

Stachiw *et al.* (2006) estudaram a remoção do corante azul de metileno em diversas amostras de xisto: xisto *in-natura* (XC), xisto retornado (XR) e retornado com adição de pneus (XRP), advindos do processo industrial PETROSIX, e xisto retornado em laboratório (XRL), em condições controladas. Os resultados mostraram que, com exceção do XRP, a capacidade de remoção do corante pelas amostras de xisto foi superior à do carvão ativado em pó (CAP) quando avaliado pelo parâmetro de Langmuir (XC = $227,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; XR = $196,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; CAP = $149,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e XRP = $19,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). O parâmetro de Freundlich, mais realístico por considerar superfícies heterogêneas, como é o caso das amostras de xisto, apontou o CAP com maior capacidade de remoção do corante (CAP = $53,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, XC = $15,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; XRP = $3,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; XR = $2,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e XRL = $1,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

A remoção dos pesticidas Deltamethrin e Lambda-Cyhalothrin em solução aquosa por cinzas de xisto foi estudada por Al-Qodah *et al.* (2007a). Os autores verificaram que a remoção dos referidos pesticidas é favorecida com o aumento da concentração inicial dos adsorvatos e velocidade de agitação, e decresce com o aumento da temperatura (25, 35 e

40°C), diâmetro do adsorvente e pH da solução. Nas condições ótimas de adsorção (concentração inicial de 15 mg.L^{-1} , diâmetro médio de partícula de $202,25 \mu\text{m}$, temperatura de 25°C , rotação do agitador de 400 rpm e $\text{pH} = 3$) as capacidades máximas de adsorção encontradas, pela isoterma de Langmuir, foram de $11,4$ e $8,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de Deltamethrin e Lambda-Cyhalothrin, respectivamente.

Al-Qodah *et al.* (2007b) modelaram matematicamente o processo de adsorção do pesticida Deltamethrin em cinzas de xisto. Além dos resultados comentados a cerca da interferência dos parâmetros estudados no processo de adsorção no parágrafo anterior (Al-Qodah *et al.*, 2007a), os autores verificaram que o coeficiente difusional aumenta com a velocidade de agitação e a temperatura do sistema adsorvedor. O que pode ser considerado verdadeiro se o processo de adsorção tiver caráter endotérmico. Quanto à difusão, o aumento da agitação proporciona o maior contato entre o adsorvato e adsorvente e conseqüentemente, a maior quantidade de moléculas se difundindo no material adsorvedor. Este comportamento foi verificado por Al-Qodah (2000).

Utilizando amostras de xisto, Stachiw *et al.* (2007) mostraram que a capacidade de adsorção do fenol em xisto brasileiro, formação Irati, sem qualquer tipo de ativação, foi de $0,13 \text{ mg.g}^{-1}$ para o xisto retornado e $0,10 \text{ mg.g}^{-1}$ para o xisto retornado com adição de Pneus, avaliados pela constante de Freundlich.

O foco deste trabalho é empregar o xisto (finos de xisto, xisto retornado e xisto retornado com pneus) e o catalisador exaurido de FCC, após o processo industrial, sem qualquer tipo de ativação, para a remoção de fenol de solução aquosa. Posteriormente estes mesmos materiais serão empregados na remoção de compostos fenólicos e compostos orgânicos como um todo (COT) de efluentes industriais.

Na Tabela 6 estão relacionados alguns materiais adsorvedores e suas respectivas capacidades máximas de adsorção q_m em relação ao fenol comum (hidroxibenzeno).

A constante de Langmuir, q_m , indica a capacidade máxima de adsorção de um material adsorvente, conforme visto no item 2.2.1.2. Assim a maior capacidade de adsorção indicada na Tabela 6 é do carvão ativo em pó Filtrasorb 400 (Mckay e Bino, 1985) com um valor de 206 mg.g^{-1} , e a mínima é do xisto jordaniano (Darwish *et al.*, 1996) com capacidade igual a $0,005 \text{ mg.g}^{-1}$.

A motivação do estudo do xisto e do catalisador exaurido de FCC, através de seus subprodutos se deve à potencialidade adsorvedora mostrado por estes resíduos e à

possibilidade de agregar valores a estes, já que tais subprodutos não são reaproveitados em outros processos, sendo queimado em alto forno, no caso do catalisador exaurido, ou devolvidos à mina sem qualquer aproveitamento, no caso do xisto.

Tabela 6: Capacidade máxima de adsorção q_m de vários adsorventes

| Adsorvente | q_m ($mg \cdot g^{-1}$) | Temperatura ($^{\circ}C$) | Autores |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Carvão ativado em pó | | | |
| Filtrisorb 400 ^a | 206 | TA | Mckay e Bino (1985) |
| Nó de pinho | 200 | 20 | Seidel <i>et al.</i> (1985) |
| Cascas de caroço de frutas | 32-120 | TA | Daifullah e Sirgis (1998) |
| Polímeros | | | |
| Ambersorb XE-340 ^b | 90 | TA | Vliet <i>et al.</i> (1980) |
| Amberlite XAD-2 ^c | 40 | TA | Vliet <i>et al.</i> (1980) |
| Argilas | | | |
| Bentonita ^d | 1,7 | 25 | Banat <i>et al.</i> (2000) |
| Esmectita + HDTMA ^e | 99 | 20 | Mortland <i>et al.</i> (1986) |
| Bentonita + HDTMA ^e | 87 | NI | Richards e Bouazza (2007) |
| Esmectita + HDPy ^f | 109 | 20 | Mortland <i>et al.</i> (1986) |
| Bentonita+TMPA ^g | 143 | NI | Richards e Bouazza (2007) |
| Basáltica+TMPA ^g | 41 | NI | Richards e Bouazza (2007) |
| Xisto | | | |
| Xisto Retornado ^h | 0,005 | 30 | Darwish <i>et al.</i> (1996) |
| Xisto Retornado ⁱ | 0,13 ^j | 25 | Stachiw <i>et al.</i> (2007) |
| Xisto Retornado com Pneus ⁱ | 0,10 ^j | 25 | Stachiw <i>et al.</i> (2007) |
| Penas de Frango | 19.5 | 20 | Banat e Al-Asheh (2000) |

a : Marca registrada da *Calgon Carbon Corporation*, origem betuminosa;

b : Grânulos de resinas carbonizadas hidrofóbicas;

c : Resina do copolímero do estireno-divenilbenzeno;

d : Argila vulcânica;

e : Argila modificada com hexadeciltrimetilamonio (HDTMA);

f : Argila modificada com hexadecilpiridina (HDPy);

g : Argila modificada com feniltrimetilamônio (TMPA)

h : Origem Jordania;

i : Origem Brasileira, Formação Irati.

j : Capacidade máxima de adsorção obtida com o modelo de Freundlich

TA = Temperatura Ambiente; NI = Não Informado.

2.5.3 Adsorventes Não Convencionais Empregados

2.5.3.1 Xisto betuminoso

O termo xisto, embora geologicamente incorreto, é frequentemente utilizado para designar rochas betuminosas sedimentares que contêm um complexo molecular orgânico (matéria orgânica) conhecido como querogênio. O xisto, ou folhelho pirobituminoso como é conhecido cientificamente, não contém óleo, contudo, quando submetido a temperaturas elevadas, a matéria orgânica, presente no xisto, decompõe-se em óleo, água, gás e um resíduo sólido contendo carbono (Scouten, 1990; Lee, 1991).

(a) Origem e ocorrência

O xisto origina-se pela deposição conjunta de sedimentos e matéria orgânica em ambientes anaeróbicos de águas estagnadas. Isto ocorre devido à existência de fauna abundante que consome o oxigênio que se encontra dissolvido nas águas. Durante o soterramento das camadas, a matéria orgânica contida nestas rochas é convertida, através de processos bacterianos e químicos num complexo molecular orgânico (Speight, 1999).

O querogênio não é solúvel em água e não pode ser extraído por solventes comuns do petróleo, mas pode ser transformado em óleo e gás quando a rocha é submetida à temperatura relativamente elevada (~500°C) (Scouten, 1990; Lee, 1991; Speight e Özüm, 2002). Este aquecimento é conhecido por pirólise ou retortagem.

Os recursos de xisto existentes no mundo são extremamente abundantes. Estima-se que a quantidade de óleo, como reserva potencial no xisto, é muito superior à de petróleo de poço. Apesar da abundância do xisto, somente no Brasil, Austrália, China e Estônia encontram-se unidades de extração e exploração em atividade. Tais unidades utilizam o xisto para a obtenção de óleo ou para produção de energia, através da queima do xisto em termoelétricas (Halopainen, 1991).

No Brasil, existem diversas ocorrências de xisto. A Formação Irati, com cerca de 250 milhões de anos, constitui-se no maior depósito de xisto conhecido no Brasil e um dos maiores do mundo. A Formação Irati compreende os estados brasileiros de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul chegando até o Uruguai (Figura 5), (Padula, 1969).

Em destaque na Figura 5 aparece o município de São Mateus do Sul onde se localiza a unidade de negócios da PETROBRAS, SIX (Superintendência de Industrialização do Xisto)

criada em 1954. Em 1991, a SIX começou a processar o xisto, sendo considerado atualmente o maior parque tecnológico da América latina e um dos maiores do mundo.

Em São Mateus do Sul, o xisto é encontrado em duas camadas distintas: a camada superior com seis metros de espessura e teor de óleo entre 6 a 8% e a camada inferior, com dois a três metros de espessura e teor de óleo entre 10 a 12%. Ambas as camadas são cobertas por um capeamento cuja espessura varia com a topografia. Estas camadas são ainda separadas por uma camada de material que não contém óleo, com cerca de nove metros no total (SIX - Industrialização do Xisto, CD informativo, 2004).

O processo de retortagem⁵ do xisto realizado pela PETROBRAS é conhecido como processo PETROSIX. Os principais produtos (gás, nafta, óleo, etc.) e subprodutos (xisto retornado, cinzas, águas de retortagem, etc.) obtidos com este processo são divididos de acordo com o esquema da Figura 6 (SIX - Industrialização do Xisto, CD informativo, 2004), onde se destacam o Xisto Retornado e os Finos de Xisto que foram empregados como materiais adsorvedores.

Dos produtos obtidos no processo PETROSIX, o óleo produzido é vendido diretamente para as indústrias e também é enviado para a Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), em Araucária, no Paraná. A nafta é toda processada pela REPAR, produzindo gasolina. O GLX (Gás Liquefeito de Xisto) e o enxofre são vendidos para terceiros. O xisto retornado, obtido como subproduto do processo PETROSIX tem sido utilizado industrialmente como insumo na indústria de cerâmicas, cimento, agregados leves e vidros.

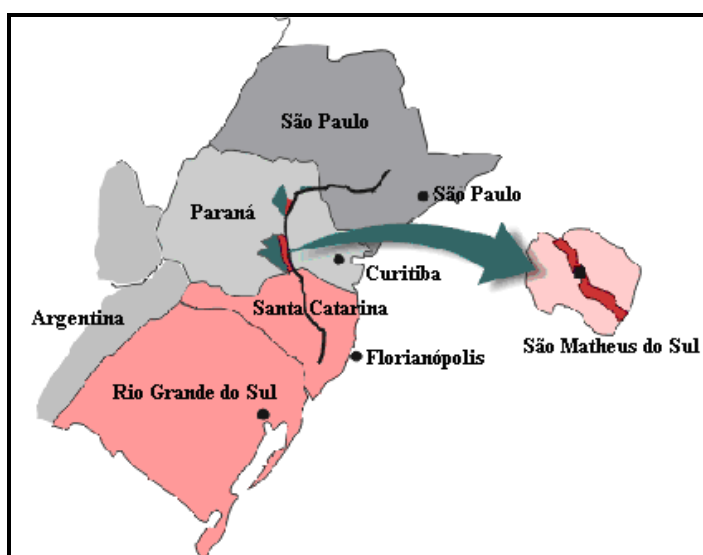


Figura 5: Localização geográfica da Formação Irati

⁵ O termo retortagem ou pirólise designa a decomposição química que ocorre devido à ação do calor, em temperaturas elevadas, na ausência de oxigênio.

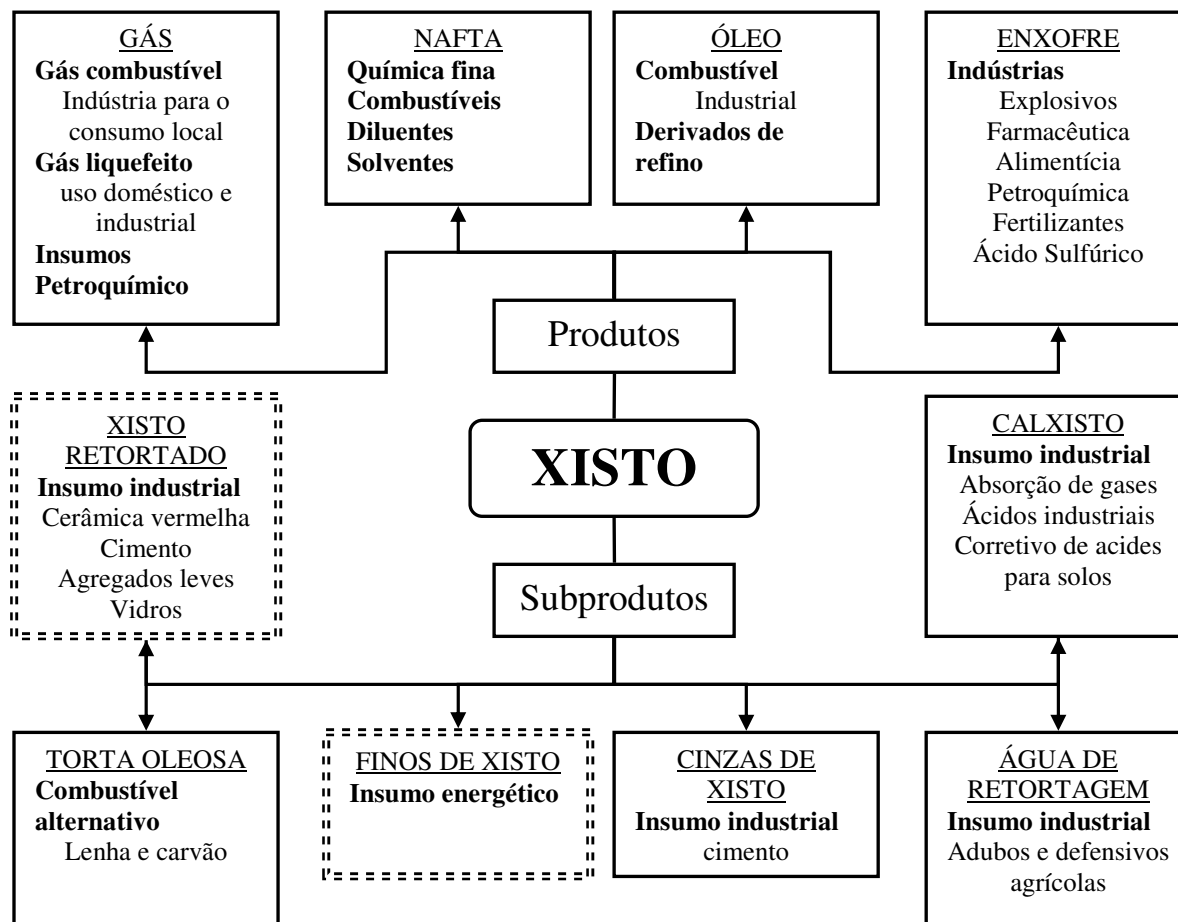


Figura 6: Produtos e subprodutos do processo PETROSIX

(b) Composição química do xisto

O xisto da formação Irati é constituído principalmente por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica (Revista Petro & Química, 2004 apud Baggio, 2007). Conforme apontado por Pereira e Vitti (2004), o xisto retornado têm em sua constituição, principalmente, silício, matéria orgânica e ferro. A Tabela 7 mostra a principal constituição química do xisto retornado.

Outros constituintes presentes no xisto são da ordem de miligramas e não foram mostrados na Tabela 7. Assim, a matriz do xisto é composta principalmente por silício (na forma de óxidos), matéria orgânica, ferro e alumínio (na forma de óxidos). Neste trabalho foram realizados vários ensaios para determinar a constituição química do xisto. Os resultados mostrados no Capítulo 4 são concordantes com os da Tabela 7.

Tabela 7: Constituição química do xisto retornado (Pereira e Vitti, 2004)

| Constituinte | Resultado (g.Kg⁻¹) |
|-------------------------|--|
| Silício | 247,0 |
| Matéria Orgânica | 150,0 |
| Ferro | 46,1 |
| Alumínio | 24,8 |
| Potássio | 17,0 |
| Cálcio | 14,5 |
| Magnésio | 9,6 |
| Fósforo | 1,1 |

(c) Geologia do xisto

O termo folhelho, nome científico do xisto, é bastante genérico, pois abrange todas as rochas de granulometria fina que contenham apreciável quantidade de minerais de argila e de aspecto folheado. Tais minerais são essencialmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio e/ou ferro substituindo todos ou parcialmente o alumínio em alguns minerais, e que, em alguns casos, incluem elementos alcalinos ou alcalino-terrosos como constituintes essenciais, pertencentes todos aos filossilicatos (Costa, 1985; Bates, 1987).

Os minerais de argila mais freqüentes nos solos são principalmente minerais dos grupos de caulinita, da montmorilonita e das ilitas. Além destes, encontram-se também em razoável proporção em certos solos minerais de outros grupos: clorita, vermiculita e minerais de camadas mistas (Costa, 1985).

Admite-se que os cristais dos minerais de argila são constituídos por lâminas de unidades estruturais formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio e lâminas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro) e oxigênio e hidroxilas, dispostas segundo um retículo regular com sobreposição de camadas (camadas lamelares) (Santos, 1975; Costa, 1985).

Para ilustrar a formação de camadas lamelares é mostrada na Figura 7 a estrutura idealizada de uma argila esmectita, podendo se observar as duas camadas de silicato tetraédricas e a camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às camadas. Entre as camadas encontram-se cátions interlamelares M^{n+} , que podem ou não estar na forma hidratada (Pergher, 1993 apud Caovilla *et al.*, 2006).

As argilas possuem um arranjo estrutural que descreve a disposição de átomos ou grupos de átomos uns em relação aos outros, o espaço poroso entre eles e um caráter físico

que descreve as forças que mantêm as partículas unidas. Em particular, o espaço poroso é de grande importância para definir o transporte de massa através destas rochas tanto pelas dimensões dos poros como pela superfície específica dos canais definidos pelos poros. O espaço poroso entre o arranjo estrutural e o caráter físico que descreve as forças que mantêm as partículas unidas são de grande importância para definir o transporte de massa através destes minerais tanto pelas dimensões dos poros, superfície específica dos canais definidos pelos poros e cargas existentes nestes minerais (Costa, 1985).

De acordo com Mott (1988), as posições catiônicas assumidas pelos átomos nos arranjos cristalinos é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas, a qual é compensada por cátions hidratados alojados entre as camadas estruturais. A carga negativa do argilomineral é comumente referida como capacidade de troca catiônica (CTC). Esta carga negativa pode estar na camada octaédrica e/ou tetraédrica do argilomineral.

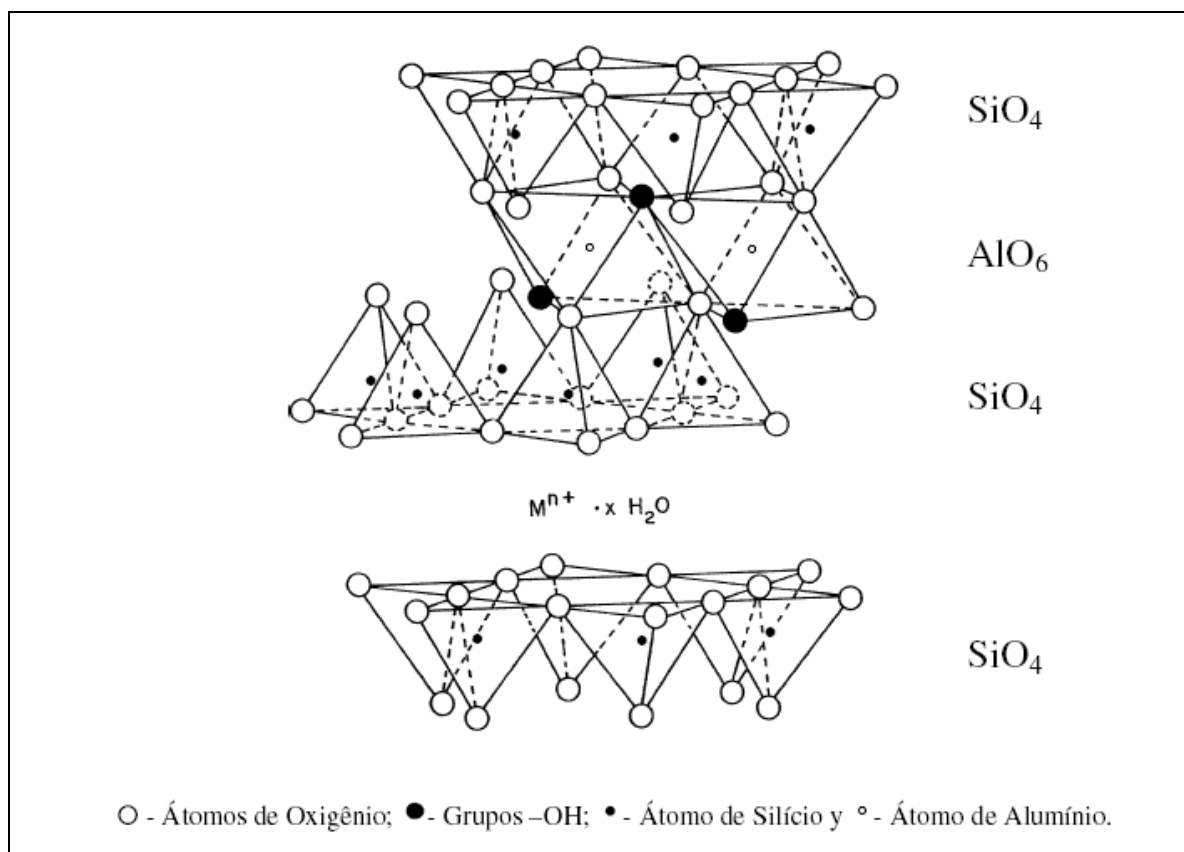
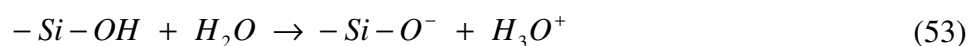


Figura 7: Formação de camadas lamelares de uma estrutura idealizada da argila Esmectita

A reação da adsorção catiônica nos minerais pode ser escrita de acordo com o apontado por Costa (1985) na Equação 53 e de maneira geral, pode-se dizer que a CTC é independente do pH enquanto este for inferior a cerca de 5. A partir de cerca de pH 6, aumentam as cargas negativas dependentes de pH, de modo que a capacidade de troca catiônica cresce progressivamente, atingindo um máximo para pH em torno de 10.



2.5.3.2 Catalisador exaurido de unidade de Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado (FCC)

A demanda por produtos de petróleo cresce continuamente, especialmente por combustíveis como a gasolina, sendo o craqueamento um processo básico e principal para aumentar a sua qualidade e rendimento. São três os tipos básicos de craqueamento existente, todos baseados na ruptura de ligações carbono-hidrogênio (Considine, 1988):

- Pirólise: através da ação da temperatura;
- Craqueamento Catalítico: Através do uso de catalisadores na decomposição seletiva de destilados pesados, empregado principalmente para fabricar gasolina, olefinas (C3/C4) e isobutano. Pode ser do tipo leito fixo ou leito fluidizado. Atualmente o leito fluidizado é o mais utilizado na indústria do petróleo;
- Hidrólise: Através do uso de catalisador em uma atmosfera de hidrogênio sob vácuo moderado.

Os primeiros tipos de catalisador utilizados eram aluminossilicatos amorfos, naturais ou artificiais, que tinham baixa atividade e estabilidade comparados com os usados hoje em dia. Por volta de 1946 foram fabricados catalisadores sintéticos de aluminossilicatos com micro esferas, contendo entre 10 a 13% em peso de alumina. Posteriormente, obtiveram-se catalisadores em torno de 25% de alumina.

O desenvolvimento mais significativo na produção de catalisadores se deu por volta de 1960 quando se introduziram peneiras moleculares⁶ nestes produtos, exibindo maior atividade

⁶ As peneiras moleculares, especialmente as microporosas, são materiais de grande aplicação em processos de separação e catálise. O tamanho médio de seus poros encontra-se em torno de 0,7 nm, o que as torna limitadas quando o sistema possui espécies de adsorvato na ordem de nanômetros, como é o caso do processo FCC, no qual o principal componente do catalisador, que é responsável pela seletividade dos produtos e estabilidade, é a zeólita Y, mas que por ser microporosa favorece a produção de hidrocarbonetos leves.

e estabilidade. Estes catalisadores, também chamados “catalisadores cristalinos” (Considine, 1988) são mais ativos e mais seletivos na produção de gasolina, quando comparado com os catalisadores amorfos. Alguns catalisadores podem ter uma área superficial em torno de 127 a $529 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Meyers, 1996).

Nas reações do processo de craqueamento catalítico fluído, ou fluidizado, (FCC) as moléculas pesadas do óleo são convertidas em moléculas menores na escala do gás liquefeito do petróleo (GLP) e da gasolina, sendo formado o coque também. Este coque é responsável pela desativação provisória do catalisador. Na etapa da regeneração, as moléculas do coque são queimadas na presença do ar (oxidados), tal que o catalisador se torna ativo outra vez para as reações no FCC. Durante a regeneração, além do carbono, os compostos do enxofre e do nitrogênio são oxidados também (Roncolato, *et al.*, 2007).

O catalisador, após alguns ciclos de regeneração, é descartado como resíduo, pois sua atividade catalítica está esgotada e “contaminada ou envenenada” por coque. Este material é denominado catalisador gasto ou catalisador exaurido de FCC. A produção mundial deste tipo de resíduo é em torno de 400 mil toneladas sendo que a maioria destes são solidificados e dispostos em *Landfills* (Furimsky, 1996).

O catalisador de FCC é constituído de uma matriz (alumina), de um ligante (sílica) e de uma zeólita Y trocável em geral com terras raras (Leprince, 2001). Algumas propriedades deste tipo de catalisador podem ser verificadas na Tabela 8 (Roncolato, *et al.*, 2007).

A principal utilização do catalisador exaurido de FCC tem sido na produção de material cerâmico (Escardino *et al.*, 1995; Payá *et al.*, 1999; Pacewska *et al.*, 2000 (a) e (b); Rodrigues, 2002 e Chen *et al.*, 2004) e na pirólise catalítica de plásticos (Alli *et al.*, 2002; Ribeiro *et al.*, 2004 e Kahlow, 2007) sendo que Lee *et al.* (2002) e Valle *et al.* (2004) obtiveram grandes resultados nesta aplicação.

No ramo da adsorção, a zeólita, componente do catalisador de FCC, tem sido utilizada principalmente como adsorvente para purificação de gases, tais como purificação de H_2 , recuperação de CO_2 , como trocadores iônicos em detergentes, dentre diversas outras aplicações (Thomas e Crittenden, 1998). Já a potencialidade de utilização do catalisador exaurido de FCC no tratamento de efluentes líquidos industriais tem sido pouco explorada (Stachiw *et al.*, 2006).

Tabela 8: parâmetros texturais e composição química do catalisador exaurido de FCC

| Parâmetros | Valores |
|--------------------------------|-------------------|
| Densidade Aparente | 0,86 $g.mL^{-1}$ |
| Tamanho médio | 73,7 μm |
| Área Específica | 111 $m^2.g^{-1}$ |
| Área mesoporosa | 21 $m^2.g^{-1}$ |
| Volume microporoso | 0,042 $mL.g^{-1}$ |
| Cristalinidade (Zeólita) | 23% |
| Composição química (peso) | |
| Na ₂ O | 0,68% |
| TR ₂ O ₃ | 2,87 |
| Al ₂ O ₃ | 37,8 |
| SiO ₂ | 56,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,72 |
| V | 4442 ppm |
| Ni | 4464 ppm |
| C | 1,26% |
| S | 370 ppm |

TR = Terras raras

2.6 ADSORVATOS PRESENTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

Um dos fatores do crescente aumento do consumo de água tem sido a industrialização. Em termos percentuais, como abordado por Glazer e Nikaido (1995), as indústrias são responsáveis pelo consumo de 20% de água doce disponível. No setor petroquímico, particularmente, as refinarias são grandes consumidoras de água, o que leva à geração de grandes quantidades de efluentes líquidos.

Tendo em vista aos inúmeros poluentes gerados nas diversas unidades da indústria de hidrocarbonetos, este estudo fará considerações a respeito apenas dos compostos orgânicos, avaliado através dos parâmetros Carbono Orgânico Total e fenóis totais.

2.6.1 Refinarias de Petróleo

Existe uma forte relação entre a geração de poluentes em uma refinaria, sobretudo líquidos, com o consumo de água. Os efluentes de processo ou efluente líquido dos processos são usualmente definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo, e que pode, portanto, conter óleo ou outros contaminantes químicos (Braile e Cavalcanti, 1993).

Os efluentes líquidos podem incluir soluções ácidas, soda exaurida, águas de lavagem do petróleo cru e dos derivados, água proveniente da etapa de dessalinização, condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, bem como a água da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores de processo. Além disso, as águas de chuva poderão ou não estar contaminadas, dependendo da região da refinaria de onde forem drenadas (Metcalf e Eddy, 2003).

A principal função da água nas refinarias de petróleo é a de resfriamento, seguida pela alimentação das caldeiras, que é responsável pela geração de vapor utilizado nos processos de retificação com vapor (*stripping*) e destilação. O óleo poderá ser encontrado emulsionado e não emulsionado com a água nestes efluentes. Os compostos fenólicos, em especial, aparecem nos efluentes líquidos resultantes das etapas de craqueamento catalítico, produção de lubrificantes e de solventes e nas águas de lavagem da gasolina, seguintes aos tratamentos cáusticos (Braile e Cavalcanti, 1993).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), não é possível generalizar as características dos efluentes de refino de óleo. Não existem duas refinarias semelhantes em tamanho, tipo de óleo processado, grau de complexidade, assim como no tipo, idade e condições de operação das unidades de processamento. A expressão da quantidade de poluentes gerados por quantidade de petróleo processado não pode ser generalizada para diferentes refinarias.

Em contrapartida, refinarias completas e integradas geram efluentes que possuem maiores quantidades e uma faixa maior de tipos de poluentes do que aquelas que possuem apenas unidades simples de destilação e craqueamento e que processam a mesma quantidade de matéria-prima que a anterior (Braile e Cavalcanti, 1993).

O Instituto Americano de Petróleo (API - *American Petroleum Institute*), segundo Braile e Cavalcanti (1993), classificou os constituintes dos efluentes de acordo com as unidades da refinaria aonde são gerados, considerando-se uma refinaria simplificada (Tabela 9).

Tabela 9: Efluentes de refinarias de petróleo

| Unidade da refinaria | Contaminantes presentes nos produtos finais | Poluentes resultantes de reações químicas |
|---|---|---|
| Destilação | Compostos orgânicos nitrogenados e sulfurados, compostos fenólicos, ácidos naftênicos | Sais inorgânicos, sulfitos, sulfatos, carbonatos, ácidos e álcalis |
| Craqueamento e destilação (juntos) | Compostos orgânicos nitrogenados e sulfurados, compostos fenólicos, ácidos naftênicos | Sais inorgânicos, sulfitos, sulfatos, carbonatos, ácidos e álcalis, fenóis e compostos fenólicos |
| Tratamento com argilas | Compostos orgânicos nitrogenados e sulfurados, ácidos naftênicos e fenilatos | Soluções alcalinas fracas, óxidos dissolvidos, compostos orgânicos sulfurados e compostos fenólicos, sais inorgânicos e mercaptanas |

2.6.2 Unidades Produtoras de Óleo de Xisto

As observações feitas por Metcalf e Eddy (2003) a respeito da impossibilidade de generalização das características dos efluentes de refino de petróleo podem ser também estendidas às unidades produtoras de óleo de xisto, pois além de terem processos em comum, também trazem processos industriais específicos (como o processo PETROSIX, da PETROBRAS) para a obtenção de nafta, gás, enxofre, etc.

Bell e Krol (1990), Yu (2002) e Kamenev *et al.* (2003) demonstram que os efluentes líquidos produzidos no processo de obtenção do óleo de xisto apresentam grande complexidade e variam grandemente dependendo da composição química do xisto e do seu processamento. Estes efluentes são formados principalmente por uma mistura variada de compostos orgânicos polares (ácidos carboxílicos, compostos heterocíclicos, cetonas e compostos fenólicos).

Os efluentes líquidos provenientes do processo de extração de óleo de xisto (reservas Stuart) apresentaram pH fortemente alcalino (10-12), alta concentração de sais como cloretos e sulfatos, alto conteúdo de compostos fenólicos (acima de 500 mg.L^{-1}), altas taxas de nitrogênio e ainda, a presença de compostos sulfurosos (Bel e Krol, 1990; Yu, 2002).

Kamenev *et al.* (2003) citam que os efluentes líquidos liberados com o processo Kiviter contém além de óleo, diferentes poluentes dissolvidos (fenóis, sais minerais), além de carreamento de sólidos. Uma caracterização realizada no efluente obtido pelo processo Galoter apresentou alta concentração de compostos fenólicos ($1500 - 2000 \text{ mg.L}^{-1}$),

substâncias sulfurosas ($186,7 \text{ mg.L}^{-1}$) e de amônia (486 mg.L^{-1}) além de ácidos voláteis e resíduos secos.

2.6.3 Compostos Fenólicos

A escolha dos fenóis ou compostos fenólicos em relação aos demais poluentes é devida, principalmente, a alguns aspectos:

- i. O fenol é um composto padrão para o estudo da potencialidade adsorvedora de materiais adsorventes, neste caso, para o xisto e catalisador exaurido de FCC;
- ii. Os compostos fenólicos são poluentes orgânicos cujas particularidades químicas conferem-lhes uma alta toxicidade, causando danos à praticamente todos os tipos de células do organismo;
- iii. Em alguns casos, pode ser de tratamento oneroso, uma vez que exige tecnologias de ponta e o emprego de etapas específicas (processo de adsorção ou oxidação).
- iv. Tratamento difícil, o que implica, algumas vezes, o descumprimento da legislação em vigor (CONAMA, resolução nº 357 de 17 de Março de 2005);

2.6.3.1 Propriedades químicas e toxicidade

O composto fenol é um hidrocarboneto aromático ligado a uma hidroxila. No seu estado puro existe como um sólido branco ou incolor. O fenol está presente em certos alimentos e em decomposição do material orgânico. A presença do grupo hidroxila nas moléculas dos fenóis indica a sua semelhança com os álcoois na formação de fortes ligações hidrogênio intermoleculares. Estas ligações fazem com que os fenóis sejam líquidos associados. A capacidade de formar ligações hidrogênio fortes com as moléculas de água confere aos fenóis uma solubilidade modesta em água, em torno de $9,3 \text{ g.100ml}^{-1}$ de água (Solomons, 1996).

O fenol é manufacturado sinteticamente. Sua maior utilização é como um intermediário na produção de resinas fenólicas, que são usadas nas indústrias de madeira compensada, adesivos, construções, automobilística, fibras sintéticas, etc.

Industrialmente, os compostos fenólicos são gerados como subprodutos industriais e acabam sendo um dos maiores causadores de riscos tóxicos e ecológicos para a vida aquática,

mesmo em baixas concentrações. Os compostos fenólicos são comuns em efluentes da indústria têxtil, química, petroquímica, metalúrgica, etc. (Das e Sharma, 1998).

A toxicidade do fenol é alta para bactérias e fungos, o que potencializa seu emprego na indústria de desinfetantes, sendo que cargas superiores a 200 mg.L^{-1} podem matar as bactérias dos lodos ativados e dos filtros biológicos e, por esse motivo, as quantidades lançadas nas redes públicas de esgoto são limitadas (Braile e Cavalcanti, 1993).

A alta toxicidade do fenol causa danos a praticamente todos os tipos de células do organismo. Esta característica levou a Comunidade Européia a fixar, através de rígidas leis, o limite máximo admitido de fenóis totais em água para o consumo humano em $0,5\ \mu\text{g.L}^{-1}$ (EPA, 2000).

Os fenóis são tóxicos aos peixes em concentrações de 1 a 10 mg.L^{-1} e provocam cheiro e sabor desagradável na água potável em concentrações mínimas de 50 a $100\ \mu\text{g.L}^{-1}$ e em água potável clorada em concentrações de $5\ \mu\text{g.L}^{-1}$ (Braile e Cavalcanti, 1993).

Por estas razões o tratamento do efluente líquido industrial é importante para diminuir a concentração de fenóis a fim de evitar os diversos danos associados a esse poluente. A norma ambiental vigente, que padroniza a concentração do fenol, é a resolução nº 357 de 17 de Março de 2005 do CONAMA, que revoga a resolução nº 20 de 18 de Junho de 1986 do mesmo órgão ambiental.

Além dos fenóis serão avaliados os compostos orgânicos com um todo, através do parâmetro COT.

2.7 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

No processo industrial, de modo geral, podem ser gerados efluentes sólidos, líquidos e gasosos. Em particular, para os efluentes líquidos, que também são denominados de águas residuárias, existem diversos tipos de tratamento. Os tratamentos para efluentes líquidos são classificados em primários, secundários e terciários ou avançados, e são assim discutidos por Braile e Cavalcanti (1993) e Von Sperling (1996):

- O tratamento primário consiste basicamente no uso de caixas de retenção de óleos e gorduras. A retenção é feita através da diferença de densidades existente entre a água e os óleos e as gorduras, que sobem à superfície e ficam retidas;

- O tratamento secundário ou intermediário consiste na remoção da matéria orgânica dissolvida e não dissolvida que ainda está presente no efluente após o tratamento primário e são basicamente constituídos de tratamento biológico. O tratamento secundário ainda pode englobar os processos de precipitação química, através do uso do sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e/ou do cloreto férrico ($FeCl_3$), seguida pela sedimentação e filtração;
- O tratamento terciário ou avançado tem como objetivo atender aos limites de descarga previstos pelos órgãos ambientais. Este tratamento pode envolver processos de oxidação (com cloro ou ozônio), osmose reversa (com a utilização de membranas semipermeáveis), e adsorção, com o uso de carvão ativado, antracito ou areia para eliminar quaisquer impurezas remanescentes, tais como biomassa, sedimentos, traços de impurezas metálicas ou de outros compostos inorgânicos ou orgânicos.

Determinadas correntes de efluentes precisam ser tratadas separadamente, antes de seguirem para a planta de tratamento de efluentes propriamente dita. Isso se faz necessário para que possam ser retirados determinados contaminantes, que, se misturados com as outras correntes, teriam a sua remoção dificultada. Como exemplo, pode-se citar a água ácida que é drenada das baterias de destilação na indústria petroquímica. Essa corrente contém gás sulfídrico dissolvido, assim como outros compostos de enxofre e amônia. Esses contaminantes são retificados em uma torre, com gás ou vapor, antes da corrente poder ser descartada para a planta de tratamento (Braile e Cavalcanti, 1993).

Diversas configurações de unidades que utilizam a etapa de adsorção têm sido encontradas na literatura. Cheremisinoff e Cheremisinoff (1992) apontam algumas configurações (Figura 8) para o processo de tratamento de efluentes. O processo de tratamento físico e químico, juntamente com a unidade de adsorção, é mostrado nas Figuras 8 (a) e 8 (b), enquanto que o processo de tratamento físico e biológico, juntamente com a unidade de adsorção, é dado nas Figuras 8 (c), 8 (d) e 8 (e).

Algumas das vantagens do uso de sistemas adsorvedores para o tratamento de efluente líquido, isoladamente ou conjuntamente (como apresentado por Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1992) podem ser citadas (Braile e Cavalcanti, 1993):

- i. Pequeno espaço requerido na unidade industrial: unidades de adsorção, granular ou em pó, exigem normalmente pouco espaço;

- ii. Ausência de compostos odoríficos: estes tipos de compostos normalmente são encontrados quando há apenas o tratamento biológico.

Quando é possível reduzir (ou eliminar) o valor gasto com o adsorvente do cálculo geral dos gastos com o tratamento de efluente líquido, a viabilidade econômica também pode ser indicada como uma das principais vantagens da utilização deste sistema.

As diversas configurações dadas por Cheremisinoff e Cheremisinoff (1992) (Figura 8) apresentam as suas particularidades. A correta configuração prática dependerá de alguns fatores, dentre os quais se podem citar:

- i. Espaço disponível no sistema de tratamento existente;
- ii. Característica do efluente líquido a ser tratado;
- iii. Padrões exigidos para o efluente líquido (CONAMA nº 357 de 17/03/05);
- iv. Características dos materiais adsorvedores empregados.

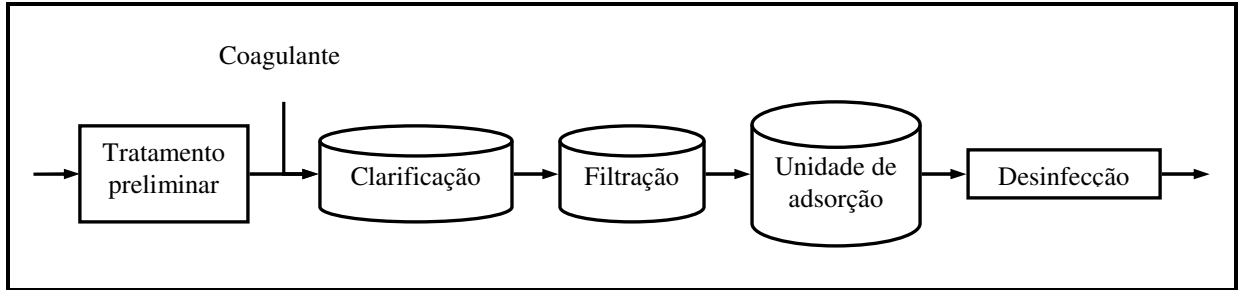
A seleção da melhor configuração para a estação de tratamento de efluentes líquidos é relativamente complexa. A complexidade aumenta quando se leva em consideração a etapa do tratamento avançado, através do processo de adsorção (na Figura 8 foi referido como unidade de adsorção).

Tal complexidade é devida ao fato de que a configuração selecionada deve propiciar o máximo aproveitamento da potencialidade adsorvedora, ou seja, a configuração deve ser aplicada com finalidades específicas, para poluentes específicos. Caso contrário haverá um desperdício de tecnologia avançada.

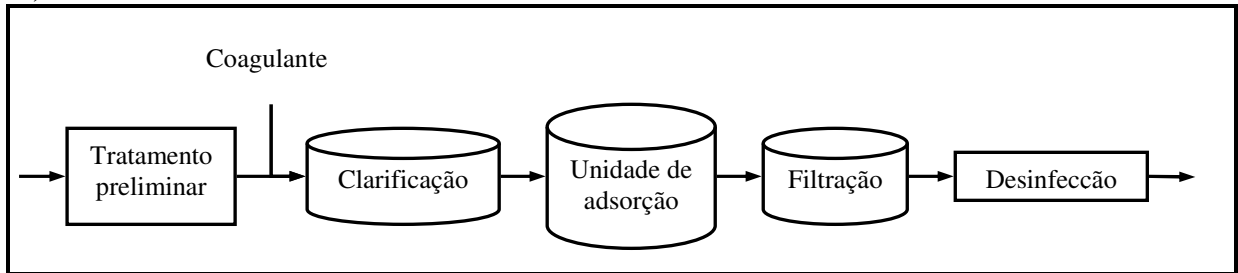
Cheremisinoff e Cheremisinoff (1992) fizeram um estudo em escala piloto com três configurações de sistemas de tratamento distintas: (1º) tratamento biológico (lodos ativados); (2º) tratamento com carvão ativado e (3º) tratamento biológico mais a unidade de adsorção com carvão ativado (semelhantes às configurações mostradas na Figura 8 (c), (d) e (e)).

O resultado deste estudo demonstrou que o tratamento biológico mais a unidade de adsorção com carvão ativado atingiram uma remoção de contaminantes mais efetiva. Este fato é atribuído à conhecida eficiência do tratamento biológico e à “adequação” atingida pelo carvão ativado. Pois, certos poluentes não são biologicamente degradados pela ação dos microorganismos (compostos orgânicos não biodegradáveis, metais pesados, etc.). No entanto, estes são removidos pela adsorção.

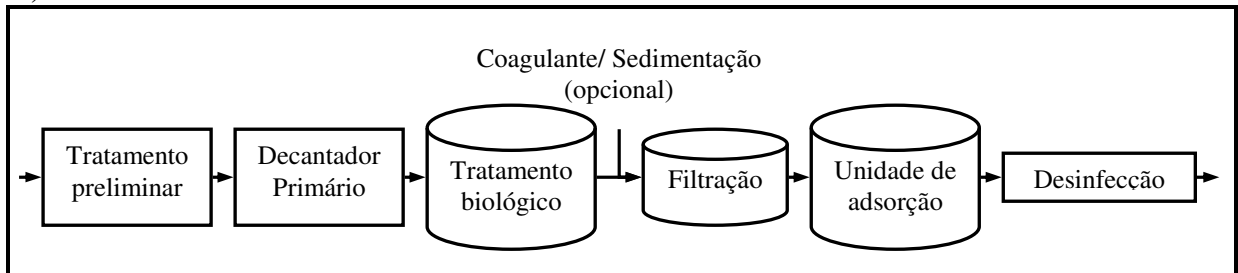
a)



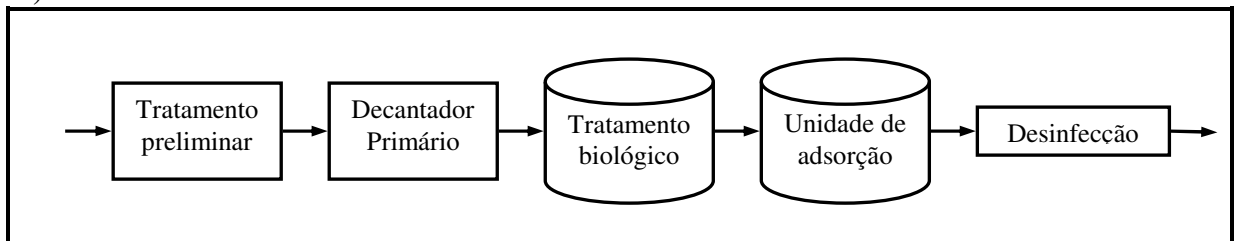
b)



c)



d)



e)

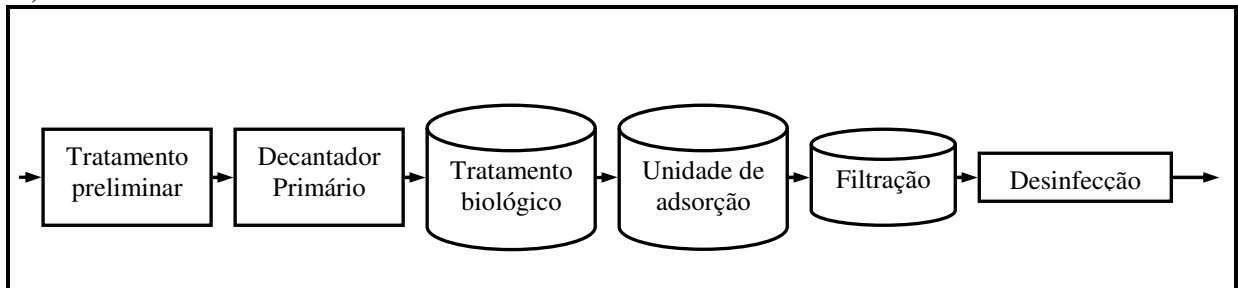


Figura 8: Possíveis configurações para o tratamento de efluentes: (a) e (b) físico e químico incluindo o processo de adsorção e (c) (d) e (e) físico e biológico incluindo o processo de adsorção (Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1992).

O presente trabalho não tem por objetivo indicar a melhor configuração para o sistema de tratamento de efluentes e sim analisar se os materiais adsorvedores empregados reduzirão efetivamente a carga orgânica do efluente selecionado. Os parâmetros avaliados foram os fenóis totais e o carbono orgânico total. A seleção dos fluxos foi novamente abordada no Capítulo 3 no qual foi indicado o local e os motivos pelos quais os fluxos dos efluentes industriais foram selecionados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordado o estudo dos materiais adsorvedores aqui empregados, através de determinação química e estrutural e principalmente dos ensaios de adsorção. A obtenção dos parâmetros de adsorção, tais como capacidade máxima de adsorção, coeficiente difusional, entre outros, são necessários para a modelagem matemática do processo de adsorção via modelo HSDM.

A execução dos ensaios experimentais foi dividida em tópicos, a saber:

i. Amostras dos adsorventes

Neste tópico é apresentado o conjunto de amostras dos subprodutos industriais e as padronizações realizadas que foram utilizadas neste estudo. Tais amostras potencialmente poderão ser empregadas como material adsorvedor para a remoção de compostos orgânicos de efluente líquido industrial.

ii. Efluentes sintéticos

Quando se pretende estudar as propriedades adsorvedoras de novos adsorventes são normalmente empregados testes de adsorção que podem, indiretamente, fornecer dados sobre a área superficial e afinidade a certos compostos. Deste modo, neste tópico é apresentada a metodologia de preparo das soluções aquosas contendo os adsorvatos de interesse (corante azul de metileno, corante azul reativo 5G e fenol) que neste estudo são denominados de efluente sintético.

A quantificação destes adsorvatos se deu através da leitura da absorvância na região do visível do espectro eletromagnético, em virtude da coloração apresentada pelo adsorvato na solução, no caso dos corantes, ou do desenvolvimento de cor por reação química, no caso do fenol.

iii. Efluentes industriais

Neste tópico é indicado o ponto de coleta dos efluentes industriais para a condução dos ensaios de adsorção, bem como o condicionamento e padronização para o início dos ensaios de adsorção. Alguns parâmetros como pH, alcalinidade total, fenóis totais, etc., foram determinados para caracterizar quimicamente os efluentes industriais utilizados neste estudo.

iv. Caracterização dos adsorventes

As técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS), infravermelho (FTIR), etc., são apenas algumas das técnicas utilizadas e descritas neste tópico na tentativa de desvendar a estrutura morfológica e química dos adsorventes empregados neste estudo. Tais determinações auxiliaram na melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção dos compostos estudados.

v. Ensaios de adsorção em bateladas

Neste tópico é mostrado como foram realizados os ensaios de adsorção em batelada tanto para os efluentes sintéticos (corante azul de metileno, corante azul reativo 5G e fenol) quanto para os efluentes industriais (Fenólico e Petroquímico). O resultado prático destes ensaios é a obtenção das isotermas de adsorção e suas constantes bem como a termodinâmica do processo, no caso específico da adsorção de fenol no efluente sintético. As constantes de adsorção obtidas com o modelo de Freundlich serão utilizadas no modelo HSDM, base matemática para o desenvolvimento do *software* de simulação.

vi. Ensaios de adsorção – avaliações cinéticas

Os ensaios cinéticos dos efluentes sintéticos (corante azul de metileno, corante azul reativo 5G e fenol) e efluentes industriais (Fenólico e Petroquímico) são apresentados neste tópico. Tais ensaios serão utilizados no cálculo do coeficiente difusional, primordial na simulação do processo de adsorção via modelo HSDM.

vii. Tratamento analítico dos resultados

Neste tópico será abordado o procedimento dispensado ao tratamento descritivo dos dados obtidos nos ensaios de adsorção cinéticos e bateladas.

viii. Modelagem matemática do processo

Neste tópico serão mostrados os procedimentos para a obtenção do coeficiente difusional e as considerações matemáticas do processo de regime hidráulico do sistema adsorvedor a cerca do modelo HSDM.

ix. Desenvolvimento da ferramenta computacional

Neste tópico é abordada a maneira como a ferramenta computacional foi idealizada, o ambiente de desenvolvimento, interfaces gráficas e a descrição das simulações realizadas.

Os tópicos abordados na parte experimental podem ser vistos de forma esquemática no diagrama da Figura 9.

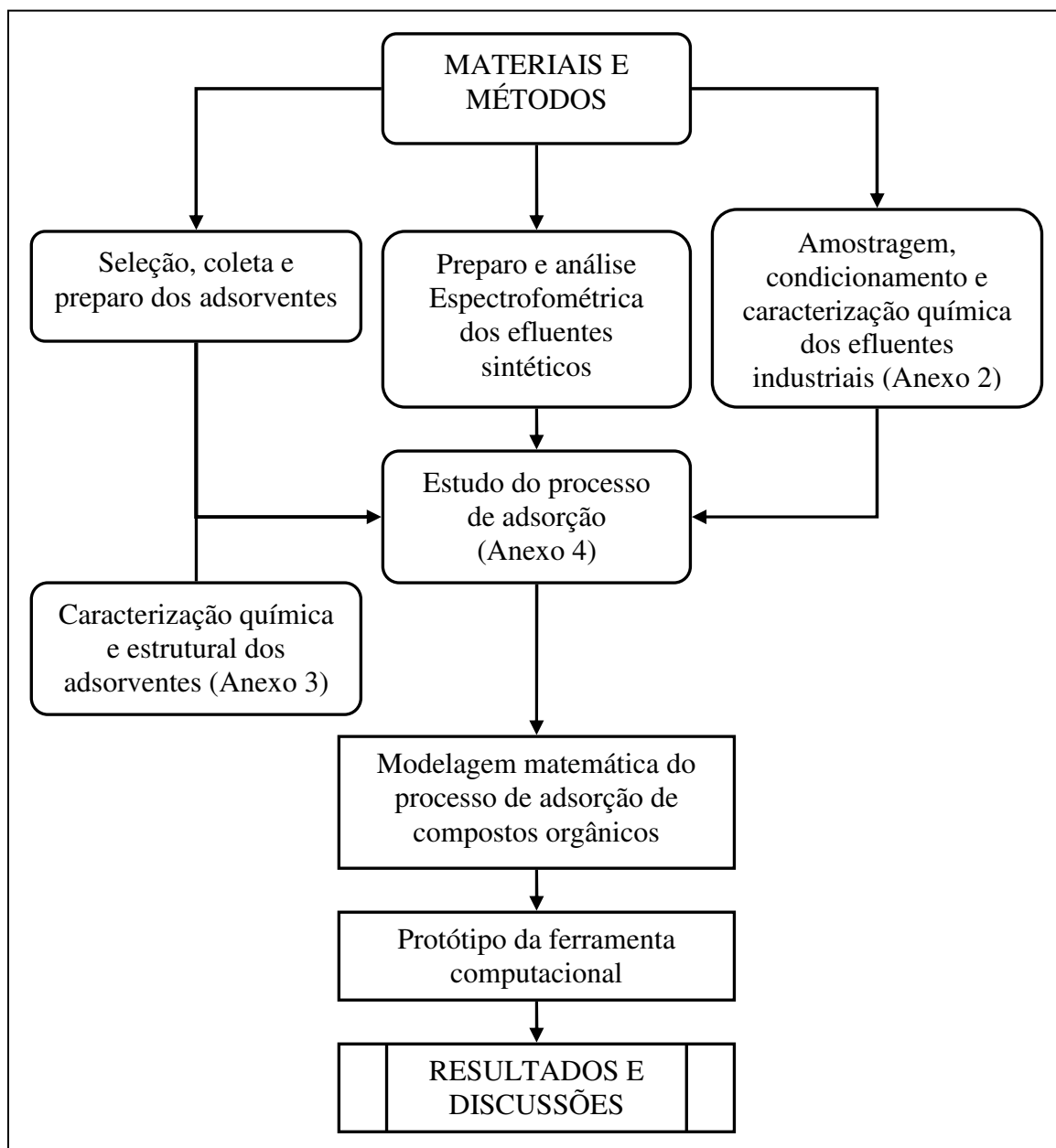


Figura 9: Diagrama esquemático mostrando os procedimentos experimentais.

3.1 AMOSTRAS DOS ADSORVENTES

As amostras de xisto utilizadas como adsorvente foram cedidas pela unidade de negócios da PETROBRAS, SIX (Superintendência de Industrialização do Xisto), antes e após o processo de retortagem, em granulometrias variadas. A amostra de catalisador exaurido de FCC foi cedida pela REPAR (Refinaria Getúlio Vargas situada em Araucária - PR). Para análise comparativa de dados foi incluída no rol de análises duas amostras de carvão ativado em pó comercial.

As amostras de adsorvente que foram utilizadas nos ensaios de adsorção foram coletadas segundo a norma ABNT NBR 10007/2004. A descrição e o local de coleta das amostras estão informados a seguir:

- **Finos de Xisto ou Xisto Cru (XC):** Amostra de Xisto coletado nas “pilhas” de xisto, vindo da área de mineração, anterior ao processo de retortagem. O xisto após ser minerado e passado por uma redução/adequação de granulometria é empilhado para posterior retortagem, a amostra XC foi coletada desta pilha de xisto, antes de ser retortado. Existem também os finos de xisto que não vão para as “pilhas” de xisto, pois estão em uma granulometria inferior à necessária, retornando para a mina sem entrar no processo de retortagem, sendo este também considerado um resíduo/subproduto industrial. A amostra utilizada neste trabalho e rotulada como XC pode ser considerada como finos de xisto fora de granulometria necessária ao processo, pois após a coleta, foram separadas no laboratório as partículas finas (< 100 *mesh*) para os ensaios de adsorção. A quantidade total de amostra coletada foi em torno de 20,0 *kg* ;
- **Xisto Retortado (XR):** Amostra de Xisto que sofreu o processo de Retortagem (ou pirólise). Esta amostra foi coletada na esteira que retira o xisto da retorta maior, sem adição de pneus, com selagem hidráulica contendo água do separador água/óleo. A quantidade total de amostra coletada foi em torno de 20,0 *kg* ;
- **Xisto Retortado com Pneus (XRP):** Amostra de Xisto que sofreu o processo de Retortagem (ou pirólise) com e sem adição de pneus, com selagem hidráulica contendo água do separador água/óleo. A amostra de XRP foi coletada na junção de esteiras que retiram o xisto da retorta menor, que é dosado em torno 5% de pneus para o mesmo propósito de obtenção de óleo, e retorta maior, sem a adição de pneus. A quantidade total de amostra coletada foi em torno de 20,0 *kg* ;

- Catalisador (CAT): Amostra de CATalisador exaurido que foi utilizado no processo de craqueamento catalítico fluído (FCC - *Fluid Catalytic Cracking*) da PETROBRAS, unidade REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas) para obtenção de produtos derivados do petróleo com maior valor comercial. A amostra CAT foi coletada no contêiner de substituição de catalisador exaurido. A quantidade total de amostra coletada foi em torno de 10,0 kg .
- Carvão Ativado em Pó nº 1 (CAP1): Para comparação dos resultados obtidos com os adsorventes de xisto em efluente sintético foi incluída uma amostra de carvão ativado em pó nos ensaios. Este carvão ativado foi cedido pela empresa Carbomafra, com especificação comercial CAP106/90, de origem vegetal e índice de iodo de 658 mg.g^{-1} , A quantidade de produto cedida pelo fabricante foi 1,0 kg .
- Carvão Ativado em Pó nº 2 (CAP2): Para comparação dos resultados obtidos com os adsorventes de xisto e catalisador exaurido de FCC em efluente sintético (fenol) e industriais (Fenólico e Petroquímico), foi incluída mais uma amostra de carvão ativado em pó nos ensaios. Este carvão ativado foi cedido pela empresa IPC S/A (Irmãos Pereira Camargo S/A, antiga empresa Brasilac), com especificação comercial Carbon A e escolhido por apresentar a melhor relação remoção de poluentes/custo. É de origem vegetal. O índice de iodo do CAP2 é de 682 mg.g^{-1} . A quantidade de produto cedida pelo fabricante foi 1,0 kg .

As amostras de xisto e catalisador coletadas foram ainda homogeneizadas e quarteadas no laboratório sendo que as amostras de XR e XRP foram posteriormente submetidas à secagem em estufa em ventilação forçada, seguida de desagregação, moagem e separação das partículas menores do que 100 *mesh* (0,149 milímetros).

A amostra XC foi apenas passada na peneira de 100 *mesh* para separação da fração inferior a esta granulometria. Foram padronizadas em torno de 1,0 kg de amostras de xisto para os ensaios de adsorção.

A amostra CAT, pelo seu aspecto granular e fino, foi utilizada tal como o obtido junto à REPAR, sem secagem ou seleção de partículas.

As amostras de adsorventes assim preparadas foram armazenadas em saco plástico, ao abrigo da luz, para posterior uso nos ensaios de adsorção.

A Figura 10 mostra os adsorventes já padronizados, conforme descrição neste item, que foram utilizados na parte experimental do trabalho (XC, XR, XRP, CAT e CAP2), todos com massa de 1,0g.

3.2 EFLUENTES SINTÉTICOS

Os efluentes sintéticos utilizados foram preparados com reagentes analíticos de grau P.A. diluindo-se as soluções padrão, contendo os adsorvatos de interesse: corante azul de metileno (AM), corante Azul Reativo 5G (AR) e Fenol (F).

A utilização dos corantes e do fenol visou a um estudo exploratório das propriedades adsorvedoras do xisto, sendo assim conduzidas apenas com as amostras de xisto e Carvão Ativado em Pó nº 1.

Um estudo mais aprofundado com o efluente sintético fenol foi realizado com objetivo de verificar o tipo de adsorção ocorrida, propriedades termodinâmicas e adequação dos dados de equilíbrio aos modelos de adsorção (Langmuir e Freundlich).

3.2.1 Corante Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante catiônico solúvel em água ou em álcool, de fórmula molecular ($C_{16}H_{18}CN_3S$) e massa molar $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$. O efluente sintético contendo este corante foi preparado em ácido acético glacial a 5% (v/v) a partir de uma solução estoque do corante obtida com reagente analítico grau P.A. marca VETEC, 95% de pureza. Para a determinação das constantes de adsorção em ensaios em batelada foram utilizadas concentrações que variaram de 2 a 60 mg.L^{-1} . Na condução dos ensaios cinéticos foi utilizada concentração de 60 mg.L^{-1} .

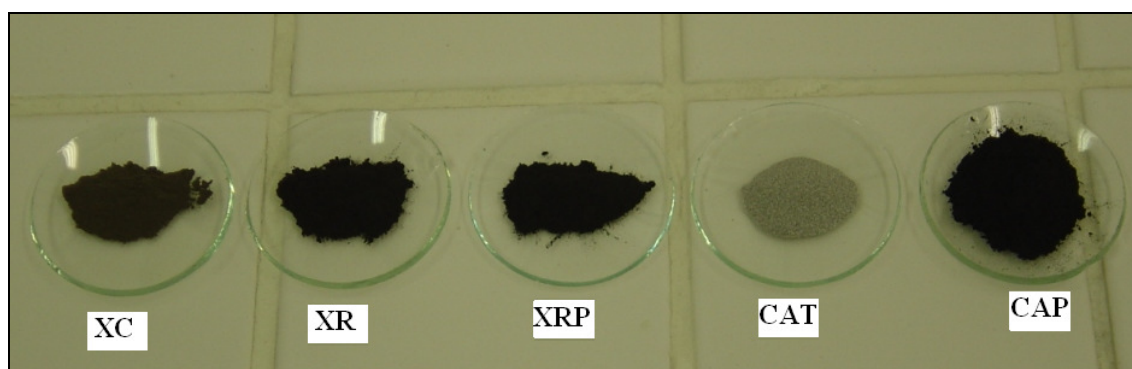


Figura 10: Adsorventes padronizados utilizados na parte experimental, todos com 1,0g de amostra.

A determinação analítica das concentrações do azul de metileno foi realizada com diluição das amostras do corante em uma solução de ácido acético glacial 0,25 % (v/v), usando um espectrofotômetro ultravioleta/visível, marca SHIMADZU modelo Cary 50, no comprimento de onda de 624nm, com a ajuda de uma curva analítica apropriada.

Os ensaios com o corante azul de metileno são normalmente utilizados quando se quer determinar a mesoporosidade de um material adsorvedor, neste caso, o teste foi empregado apenas às amostras de xisto e CAP1. Este ensaio foi baseado na norma ASTM D3860/1998. Os resultados expressos por esta determinação são freqüentemente externados para uma medida da área superficial disponível aos adsorvatos orgânicos (moléculas orgânicas) com tamanho molecular semelhantes às do azul de metileno (Carbomafra (1999); Stachiw *et al.*, 2006).

A Figura 11 mostra a estrutura química do corante azul de metileno utilizado na produção do efluente sintético.

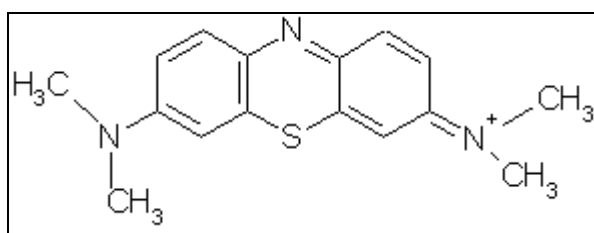


Figura 11: Estrutura química do adsorvato corante azul de metileno utilizado no estudo como efluente sintético.

3.2.2 Corante Azul Reativo 5G

O azul reativo 5G é um dos principais corantes utilizados pelas lavanderias industriais. É produzido pela TEXPAL Química. Possui solubilidade acima de 100 g.L⁻¹ a 25°C e massa molar de 815 g.mol⁻¹ (Texpal, 2005 apud Lambrecht, 2007). Este corante pertence à classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo (Koprivanac *et al.*, 2005).

O efluente sintético contendo o corante azul Reativo 5G foi preparado com água ultra pura partindo-se de uma solução estoque obtida com corante cedido pela TEXPAL Química. Para a determinação das constantes de adsorção em ensaios em batelada foram utilizadas concentrações que variaram de 2 a 30 mg.L⁻¹. Na condução dos ensaios cinéticos foi utilizada concentração de 30 mg.L⁻¹.

A determinação das concentrações de equilíbrio, obtidas durante os ensaios de adsorção com o corante azul reativo 5G, foi realizada diretamente no filtrado após a condução dos ensaios de adsorção com a ajuda de uma curva analítica apropriada e usando o mesmo Espectrofotômetro da análise do corante azul de metileno, no comprimento de onda de 610nm.

O ensaio de adsorção com o efluente sintético contendo o adsorvato corante azul reativo 5G teve como objetivo verificar a presença de sítios de adsorção no xisto e/ou poros compatíveis com o tamanho da molécula deste corante, uma vez que o seu diâmetro molecular é maior do que os demais adsorvatos estudados.

A Figura 12 mostra a estrutura química do corante azul Reativo 5G utilizado na produção do efluente sintético.

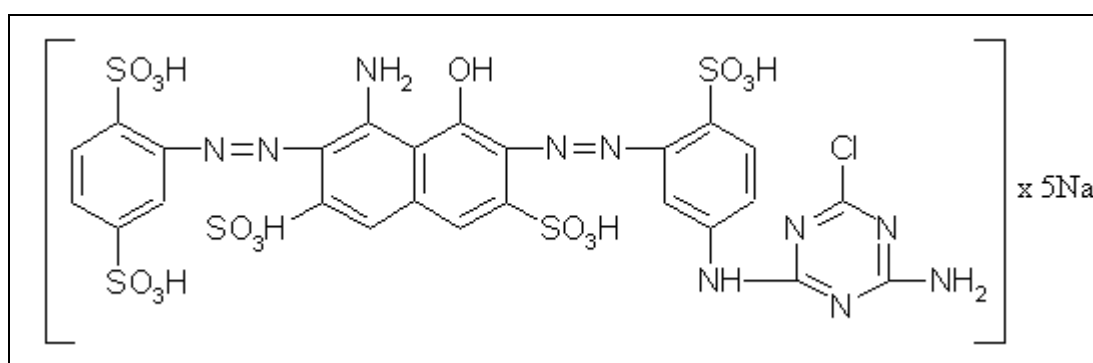


Figura 12: Estrutura química do adsorvato corante azul Reativo 5G utilizado no estudo com o efluente sintético.

3.2.3 Fenol

O fenol é uma substância derivada de hidrocarboneto aromático mono substituído, de forma molecular C_6H_5OH . Industrialmente os compostos fenólicos são gerados como subprodutos industriais e acabam sendo um dos maiores causadores de riscos tóxicos e ecológicos para a vida aquática, mesmo em baixas concentrações.

A obtenção do efluente sintético contendo fenol e sua determinação foi baseada em norma do *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (2005), que empregou água ultra pura para a diluição de uma solução estoque obtida com reagente analítico grau P.A importado marca Alfa Aesar, com 99,5% de pureza.

Para a determinação das constantes de adsorção em ensaios em batelada foram utilizadas concentrações que variaram de $2-60 mg.L^{-1}$. Na condução dos ensaios cinéticos foi

utilizada uma concentração de 40 mg.L^{-1} . Estas soluções foram preparadas diluindo-se a solução padrão, previamente preparada e padronizada.

A determinação das concentrações de fenol foi realizada através do método proposto por Gales e Booth (1976) e padronizado de acordo com método proposto no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (2005), que é baseada na reação colorimétrica entre o fenol e a 4-aminoantipirina na presença de ferricianeto de potássio, num pH levemente básico, formando um composto pertencente ao grupo da antipirina, com coloração proporcional à concentração do fenol em solução, mostrado na Figura 13.

A absorbância do composto formado foi medida no comprimento de onda em 500 nm e, posteriormente, comparada à curva analítica. O equipamento utilizado para a leitura da absorbância foi um espectrofotômetro ultravioleta/visível, marca Varian, modelo Cary 50. O método analítico com 4-aminoantipirina determina fenol, fenóis orto ou para-substituídos em que o substituinte é um grupo carboxílico, metoxílico, sulfônico, porém não determina os fenóis, para-substituídos nos quais o substituinte é um grupo alquílico, arílico, nítrico, benzílico, nitroso ou aldeídico, nem os fenóis meta substituídos (Baggio, 2007).

No caso de efluentes industriais contendo fenóis que possuam compostos potencialmente capazes de interferir na reação colorimétrica, a norma do *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (2005) indica a necessidade da destilação da amostra (efluente industrial) para extração destes interferentes antes da reação com a 4-aminoantipirina para a determinação dos fenóis totais. No presente estudo empregou-se o método direto, após comparações realizadas com o método de destilação, pois as diferenças observadas nos níveis de concentração monitorados não foram expressivas. Além disso, o método direto mostrou-se operacionalmente mais adequado.

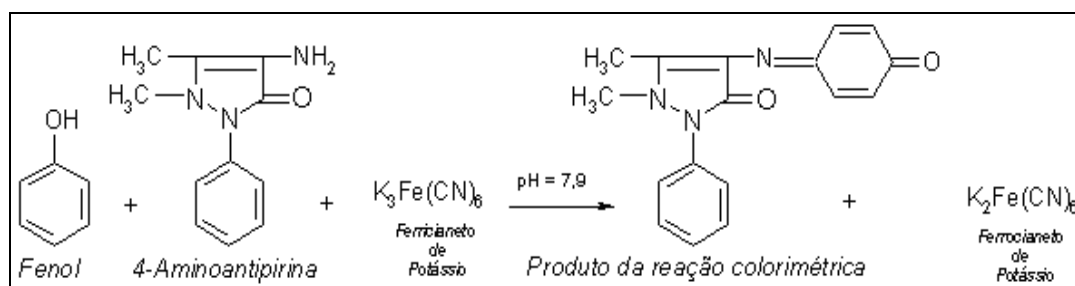


Figura 13. Reação do fenol e ferricianeto de potássio na presença de 4-aminoantipirina.

3.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS

3.3.1 Efluente Fenólico

O efluente líquido da indústria de processamento de xisto, neste estudo tratado como **Efluente Fenólico**, foi coletado em uma das diversas correntes de efluente líquido que é reutilizado no processo industrial PETROSIX/PETROBRAS. Foi realizada uma coleta composta, devido à grande variabilidade na sua composição, seguindo os procedimentos da norma ABNT NBR 10007/2004, num volume total de 200 L (10 galões de 20 litros).

O efluente passou por um processo de homogeneização e *stripping* (retirada de compostos voláteis, principalmente a amônia e o gás sulfídrico) com ar comprimido. Após este processo, que causou oxidação intensa, os sólidos suspensos foram removidos e o efluente então foi novamente acondicionado nos galões de 20 litros e armazenado sem preservantes químicos ou condicionamento térmico. A caracterização química e os ensaios de adsorção foram então realizados.

3.3.2 Efluente Petroquímico

O efluente líquido industrial de refinaria de petróleo, neste estudo tratado como **Efluente Petroquímico**, foi coletado após o separador água/óleo (SAO), proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes Industrial (ETEI) da REPAR, Refinaria Presidente Getúlio Vargas, da PETROBRAS S.A. O SAO empregado é do tipo API (*American Petroleum Instituto*) cuja eficiência na remoção de óleo por gravidade é em torno de 55 a 78% segundo Braile e Cavalcanti (1993).

O Efluente Petroquímico, após o SAO, na configuração original da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) é tratado por processos físico-químicos e encaminhado ao tratamento biológico. A utilização de materiais adsorvedores de baixo ou nenhum custo poderia reduzir os gastos ou dependendo dos resultados até mesmo suprimir o processo físico químico e/ou biológicos.

A coleta do efluente Petroquímico foi realizada pontualmente num volume total de 20 litros e armazenado, sem preservantes químicos, em geladeira até a sua caracterização química e a condução dos ensaios analíticos, que se deram poucos dias após a coleta.

A Figura 14 mostra o aspecto visual apresentado pelos efluentes industriais: (a) Petroquímico e (b) Fenólico, onde é possível observar que o efluente Fenólico se apresenta mais escuro devido à o oxidação intensa provocada pelo *stripping*.

a)



b)



Figura 14: Aspecto visual dos efluentes industriais: (a) Petroquímico e (b) Fenólico.

3.3.3 Caracterização dos Efluentes

Após o pré-tratamento, os efluentes industriais foram caracterizados no laboratório de química da UTFPR, empregando métodos padrões estabelecidos (*Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*, 2005).

Os parâmetros determinados foram pH, Alcalinidade Total (obtido pela curva de tamponamento), DQO (método dos tubos rosqueados) e fenóis totais (método da 4-aminoantipirina). O parâmetro COT (Carbono Orgânico Total) foi determinado em equipamento TOC-VCSN, marca SHIMADZU, modelo 5000A, no CENPES/PETROBRAS.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.4.1 Determinação do pH e Teor de Cinzas

A determinação do pH foi realizada com o método potenciométrico do extrato aquoso dos adsorventes submetidos a aquecimento por dois minutos após a ebulição, com posterior medida de pH, de acordo com a norma ASTM D2652/1976.

A determinação do teor de cinzas foi realizada com o método de calcinação da amostra à temperatura de $650 \pm 25^\circ\text{C}$ em forno tipo mufla através da quantificação dos materiais inorgânicos presentes na amostra dos adsorventes, de acordo com a norma ASTM D2652/1976.

O pH e cinzas são parâmetros de qualidade e atendem às especificações de normas internacionais. Tais análises são de rotinas nos laboratórios das indústrias da produção de materiais adsorvedores carbonosos.

O PCZ (Ponto de Carga Zero), é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra e corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, onde a superfície comporta-se como um tampão. O PCZ é um parâmetro importante para a compreensão dos processos envolvidos na adsorção. A metodologia foi adaptada de Regalbuto e Robles (2004).

3.4.2 Porosidade

3.4.2.1 Índice de iodo

O método do índice de iodo abrange a determinação do nível de adsorção de moléculas pequenas, como o iodo, de soluções aquosas e fornece uma medida da área da superfície disponível aos pequenos adsorvatos, bem como o número de microporos existentes nos materiais adsorventes. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D2652/1976. Esta determinação é um parâmetro de qualidade na comercialização dos carvões ativados. Normalmente quanto maior o número de iodo, maior é o valor agregado ao material adsorvedor.

3.4.2.2 Área superficial, volume e tamanho de poros

A área Superficial BET dos adsorventes foi medida por sorção de gás nitrogênio à amostra utilizando os equipamentos marca ASAP modelo TriStar 3000 (CEPES/PETROBRAS) e QUANTACHROME modelo NOVA 1200 (LACTEC/PR: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento).

O volume microporoso e a largura dos microporos foram determinados através do ajuste dos resultados experimentais à equação de Dubinin-Radushkevich (DR) com os resultados alcançados apenas no equipamento da QUANTACHROME, utilizando o *software* Autosorb for Windows – version 1.24.

3.4.3 Análise Estrutural (FTIR)

Os espectros de infravermelho para a análise estrutural foram obtidos usando um espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca BOMEM, modelo MB100, em resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $5000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, no modo transmitância, sem uso de vácuo, com detector tipo DTGS, ganho 1.

As amostras foram preparadas através da técnica de confecção de pastilhas em KBr (brometo de potássio). Foram preparadas soluções sólidas misturando-se aproximadamente 1% de amostra para 99% de KBr. As pastilhas foram confeccionadas submetendo-se essa mistura à pressão de cerca de oito toneladas durante 10 minutos, em acessório apropriado.

3.4.4 Determinação dos Grupos Químicos de Superfície - Método de Boehm

A forma mais utilizada para determinar a quantidade e a natureza dos grupos da superfície de materiais adsorvedores, especialmente os carvões ativados, é através do método de Boehm (Boehm, 1994, Boehm 2002). Neste método, os grupos básicos da superfície do carvão são neutralizados por solução padrão de HCl, enquanto que os grupos ácidos, tais como carboxílicos, lactônicos e fenólicos, são diferenciados pela neutralização com soluções de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH. O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) neutraliza os grupos carboxílicos, Na_2CO_3 neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, e NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos.

Os procedimentos foram realizados de acordo com metodologias de Julien *et al.* (1998), Park e Kim (1999), El-Sayed e Bandosz (2004) e Guimarães *et al.* (2006) com 1 grama dos adsorventes em duplicata. O procedimento de medida para o método de Boehm foi adaptado de Guimarães *et al.* (2006).

3.4.5 Análise Química e Mineralógica

3.4.5.1 Difração de raios-X

A determinação mineralógica por Difração de Raios-X (DRX) foi realizada utilizando-se o método do pó, aquecido a 550°C , com difratômetro PHILIPS ANALYTICAL, modelo PW 1830 (Tubo de raios-x de difração foco longo, PW 2273/20 e Goniômetro vertical com geometria THETA/2 THETA PW 3020/00).

Na interpretação dos resultados foi aplicado o *software X'Pert HighScore*, da Philips, no qual o difratograma obtido é comparado com cerca de 140.000 substâncias cristalinas de um banco de dados da *International Committee on Powder Diffraction Data* (ICPDD).

3.4.5.2 Fluorescência de Raios – X

A determinação da composição Química dos adsorventes foi realizada pela espectroscopia de Fluorescência de Raios - X (FRX), com o método da pastilha prensada e analisada em equipamento PHILIPS ANALYTICAL, modelo PW 2400/00. O método de varredura química consiste de análise semi-quantitativa por meio do *software Semi-Q* da PHILIPS ANALYTICAL.

Os resultados foram normalizados para 100%. A análise de perda ao fogo (PF) foi realizada em mufla, ficando a amostra exposta por 3 horas a 1000°C.

3.4.6 Análise Morfológica

As análises foram realizadas no LACTEC (Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento).

As amostras foram inicialmente submetidas à análise pontual semi-quantitativa dos elementos químicos presentes, utilizando-se o equipamento de Espectroscopia de Energia Dispersiva marca EDAX, com tensão aplicada de 20 kV.

Para a realização das micrografias, as mesmas amostras de adsorvente foram metalizadas com ouro em metalizador Baltec, modelo SCD005, para tornar condutora sua superfície e então analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura PHILIPS modelo XR30, com ampliações de 250x, 600x, 1250x, 2500x e 5000x.

3.4.7 Classificação de Resíduos – ABNT NBR 10004/2004

A utilização de um resíduo ou subproduto industrial, como o XC, XR, XRP e CAT, como matéria prima em um processo industrial, neste caso como material adsorvedor num sistema de tratamento de efluente líquido sugere que além deste material servir ao propósito como insumo industrial, que o mesmo não contribua para a carga tóxica do efluente ao invés de tratá-lo. Por isso, são necessários alguns testes padrões para assegurar a utilização ambientalmente correta destes produtos.

Nos ensaios para a classificação do subproduto industrial foi inserida uma amostra denominada XR2, coletada em março de 2007, pontualmente, na esteira que sai da retorta maior, tendo como objetivo comparar a influência da padronização realizada nas amostras (redução de granulometria, secagem, etc.).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através das NBR's 10005 e 10006/2004 que tratam respectivamente da obtenção dos extratos solubilizado e lixiviado dos resíduos sólidos visam fornecer subsídios para a classificação dos resíduos através da ABNT NBR 10004/2004.

Os ensaios para a classificação de resíduos dividem-se basicamente nos ensaios de solubilização e lixiviação.

3.4.7.1 Ensaio de solubilização – ABNT NBR 10005/2004

Os procedimentos para obtenção do extrato solubilizado nas análises são basicamente: colocar em contato uma amostra de 250 gramas do resíduo sólido (diâmetro de 9,5mm) com 1 litro de água, agitação por 5 minutos e repouso por sete dias, a 25 °C. Após esse período de repouso deve-se filtrar a amostra e analisar os parâmetros de interesse. Os dados obtidos com as análises no solubilizado são comparados com os constantes no anexo G da norma ABNT NBR 10004/2004

3.4.7.2 Ensaio de lixiviação – ABNT NBR 10006/2004

A lixiviação é definida como o processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

Os procedimentos para obtenção do extrato lixiviado são basicamente: determinar a solução de extração de acordo com o pH apresentado pelo resíduo sólido, em seguida submeter uma pequena massa do resíduo a essa solução extratora sob agitação por 18 ± 2 horas a 30 ± 2 rpm no agitador rotatório, em seguida, filtrar a amostra e analisar os parâmetros de interesse no filtrado, que é denominado de extrato lixiviado. Os dados obtidos com as análises no extrato lixiviado são comparados com os constantes no anexo F da norma ABNT NBR 10004/2004.

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO - BATELADAS

Os objetivos dos ensaios de adsorção em bateladas são os listados a seguir:

- i. Obter as isotermas e das constantes de adsorção através dos modelos de Langmuir e Freundlich para levantamento de um modelo matemático do processo de adsorção;
- ii. Verificar a potencialidade dos adsorventes utilizados em relação aos adsorvatos estudados (corantes, fenol, compostos fenólicos e Carbono Orgânico Total);
- iii. Obter as propriedades termodinâmicas da adsorção de fenol em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó nas temperaturas de 20 e 40°C;
- iv. Avaliar a aplicação industrial dos subprodutos industriais estudados como materiais adsorvedores de baixo custo.

Os ensaios de adsorção foram realizados em um equipamento do tipo *Shaker*, marca Tecnal modelo TE-420, com controle de temperatura e rotação.

3.5.1 Efluentes Sintéticos

Na construção das isotermas de adsorção para o efluente sintético a massa do adsorvente foi fixada e a concentração do efluente sintético contendo o adsorvato de interesse foi variada.

A Tabela 10 mostra um resumo dos ensaios conduzidos para os efluentes sintéticos, bem como a variação da concentração do adsorvato fenol, azul de metileno e azul reativo 5G e a massa dos adsorventes utilizadas.

i. Foi realizado um ensaio preliminar para saber o tempo necessário para que o equilíbrio pudesse ser atingido entre adsorvato e adsorvente. Neste teste verificou-se que não ocorria adsorção significativa após 24 horas, sendo assim, os testes foram conduzidos até este período. Para os CAPs 1 e 2 a adsorção significativa se deu entre 2 a 4 horas, mas por questões de comparações e motivos operacionais o teste foi conduzido até as 24 horas.

ii. Os ensaios foram realizados em duplicatas, empregando-se alíquotas de 50 mL do efluente sintético, contendo o adsorvato de interesse (azul de metileno, azul reativo 5G ou fenol), que foram transferidas com auxílio de proveta, para frascos *erlenmeyers* de 250 mL contendo o adsorvente numa concentração (dose) fixa (Tabela 10).

iii. Os adsorventes utilizados nestes testes de adsorção em batelada para o efluente sintético foram: inicialmente pesados em pesa-filtros e deixados por 6 (seis)⁷ horas em estufa a 110°C, resfriados em dessecador, transferidos para os *erlenmeyers* e por diferença de peso nos pesa-filtros, e determinada a massa do adsorvente (base seca);

iv. Para cada adsorvente foram utilizados sete (7) frascos objetivando a obtenção da sua isoterma de adsorção, além de um frasco utilizado como branco (frasco 0).

v. O objetivo de análise do frasco **0**, no caso dos ensaios com o fenol, foi verificar a possível lixiviação de fenol para a solução, uma vez que o xisto retortado obtido, depois da pirólise, é resfriado com água do separador água/óleo, contendo compostos fenólicos, na base da retorta. Os ensaios específicos de lixiviação dos subprodutos industriais foram descritos no item 3.4.7.

vi. Os frascos foram fechados com tampa de vidro e dispostos em um aparelho agitador de fluxo orbital tipo *Shaker*, sendo agitados continuamente a 120 rpm a 25°C por 24 horas, de modo que o equilíbrio pudesse ser atingido entre as concentrações do adsorvato na fase sólida e líquida.

vii. Para o efluente sintético fenol também foi estudada a variação de temperatura (20 e 40°C) para verificação da termodinâmica do processo de adsorção de fenol em xisto e catalisador. As interpretações matemáticas e as equações utilizadas estão no Capítulo 2, item 2.3.

viii. Após o estado de equilíbrio ser atingido, procedeu-se a filtração das amostras em membranas de mistura estérea 0,45 µm, sob vácuo, de modo que fosse possível a separação das partículas do adsorvente da fase líquida. A avaliação da eficiência do processo de adsorção foi verificada através dos parâmetros de interesse (azul de metileno, azul reativo e fenol) remanescentes, determinados nos filtrados.

A análise de fenol foi realizada conforme metodologia recomendada pelo *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (2005), baseada na reação colorimétrica resultante da reação do fenol com ferricianeto de potássio, na presença da 4-aminoantipirina, em meio levemente alcalino (pH=7,9±1).

⁷ O tempo de 06 horas foi obtido com a curva de secagem para os adsorventes. Após este período de tempo os materiais já se apresentavam totalmente isento de umidade.

Tabela 10: Resumo dos ensaios de adsorção em batelada para os efluentes sintéticos.

| Adsorvatos | Frasco | Concentração Inicial ($mg.L^{-1}$) | Dose dos adsorventes ($g.L^{-1}$) | | | | |
|------------------|--------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------|------|-------|------|
| | | | XC | XR e XRP | CAT | CAP1 | CAP2 |
| Azul de metileno | 0 | 0,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| | 1 | 2,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| | 2 | 4,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| | 3 | 8,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| | 4 | 16,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| | 5 | 32,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| | 6 | 45,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| | 7 | 60,0 | 0,5 | 1,0 | - | 0,25 | - |
| Adsorvatos | Frasco | Concentração Inicial ($mg.L^{-1}$) | Dose dos adsorventes ($g.L^{-1}$) | | | | |
| | | | XC | XR e XRP | CAT | CAP1* | CAP2 |
| Azul Reativo | 0 | 0,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| | 1 | 2,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| | 2 | 4,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| | 3 | 8,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| | 4 | 12,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| | 5 | 16,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| | 6 | 20,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| | 7 | 30,0 | - | 10,0 | - | 0,5 | - |
| Adsorvatos | Frasco | Concentração Inicial ($mg.L^{-1}$) | Dose dos adsorventes ($g.L^{-1}$) | | | | |
| | | | XC, XR, XRP e CAT | | CAP1 | CAP2 | |
| Fenol | 0 | 0,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 1 | 2,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 2 | 4,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 3 | 8,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 4 | 12,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 5 | 16,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 6 | 20,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 7 | 30,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 8 | 40,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 9 | 50,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |
| | 10 | 60,0 | 10,0 | | - | 0,3 | |

CAP1: Carvão Ativado em Pó nº 1, marca Carbomafra, código de fabricante 106/90.

CAP2: Carvão Ativado em Pó nº2, marca Brasilac, código de fabricante Carbon A.

3.5.2 Efluentes Industriais (Fenólico e Petroquímico)

Na condução dos ensaios com o efluente industrial, a técnica utilizada foi fixar a concentração inicial dos adsorvatos, ou seja, não fazer qualquer tipo de diluição, monitorando os fenóis totais e COT (Carbono Orgânico Total), e variar a dosagem dos adsorventes (ASTM D2652/1976; Sleiko, 1985; Darwish *et al.*, 1996; Ghraibeh *et al.*, 1998; Roostaei, 1999 e Oumam *et al.*, 2003). O tratamento de adsorção foi aplicado diretamente nos efluentes industriais recebidos, conforme apresentado na Tabela 11.

O volume fixo dos efluentes industriais foi de 50,0 mL, cujas concentrações foram para o efluente fenólico: Fenóis Totais = $289,7 \text{ mg.L}^{-1} \pm 21,0$ e COT = $1114,7 \text{ mg.L}^{-1} \pm 47,8$ e para o efluente Petroquímico: Fenóis Totais = $33,7 \pm 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e COT: $71,3 \pm 9,6 \text{ mg.L}^{-1}$,

Os procedimentos analíticos empregados nos ensaios de adsorção em bateladas são descritos a seguir:

i. Os ensaios foram realizados em duplicatas, empregando-se alíquotas de 50 mL do efluente industrial (Fenólico e Petroquímico), que foram transferidas com auxílio de proveta, para frascos *erlenmeyers* de 250 mL contendo o adsorvente em concentrações fixas (Tabela 11).

ii. Os adsorventes utilizados, XC, XR, XRP, CAT e CAP2, nestes testes de adsorção em batelada para o efluente industrial foram inicialmente: pesados em pesa-filtros e deixados por 6 (seis) horas em estufa a 110°C, resfriados em dessecador, transferidos para os *erlenmeyers* e por diferença de peso nos pesa-filtros, e determinada a massa do adsorvente (base seca);

iii. Para cada adsorvente foram utilizados 7 (sete) frascos objetivando a obtenção da sua isoterma de adsorção. O objetivo do branco, aqui denominado de “Crtle” (controle), é corrigir o *background* do equipamento.

iv. Os frascos foram fechados com tampa de vidro e dispostos em um aparelho agitador de fluxo orbital tipo *Shaker*, sendo agitados continuamente a 150 rpm a 25°C por 24 horas, de modo que o equilíbrio pudesse ser atingido entre as concentrações do adsorvato na fase sólida e líquida.

v. Após o estado de equilíbrio ser atingido, procedeu-se a filtragem das amostras em conjunto filtrante usando membranas de mistura estérea 0,45µm, sob vácuo, de modo que fosse possível a separação das partículas do adsorvente da fase líquida. A avaliação da eficiência do processo de adsorção foi verificada através dos parâmetros de interesse (fenóis totais e COT) remanescentes, determinados nos filtrados.

Tabela 11: Resumo dos ensaios de adsorção em batelada para os efluentes Industriais.

| Tipo do Efluente | Frasco | Adsorventes | |
|---|--------|---------------------|---------------------|
| | | XC, XR, XRP e CAT | CAP2 |
| | | Dose ($g.L^{-1}$) | Dose ($g.L^{-1}$) |
| Fenólico Fenóis: $289,7 \text{ mg.L}^{-1} \pm 21,0$ COT: $1114,7 \text{ mg.L}^{-1} \pm 47,8$ | 1 | 6,0 | 0,2 |
| | 2 | 12,0 | 1,0 |
| | 3 | 16,0 | 2,0 |
| | 4 | 22,0 | 4,0 |
| | 5 | 34,0 | 6,0 |
| | 6 | 44,0 | 18,0 |
| | 7 | 66,0 | 30,0 |
| | Crtle | 0,0 | 0,0 |
| Petroquímico Fenóis: $33,7 \pm 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ COT: $71,3 \pm 9,6 \text{ mg.L}^{-1}$ | 1 | 2,0 | 0,02 |
| | 2 | 6,0 | 0,1 |
| | 3 | 10,0 | 0,2 |
| | 4 | 18,0 | 0,4 |
| | 5 | 24,0 | 0,8 |
| | 6 | 30,0 | 1,2 |
| | 7 | 42,0 | 1,6 |
| | Crtle | 0,0 | 0,0 |

vi. Os dados de equilíbrio foram utilizados para a obtenção das isotermas de adsorção (Anexo 1) e utilizando-se as equações dos modelos de Langmuir e Freundlich foram determinadas as constantes de adsorção por métodos não lineares (2.2.1.3). Os parâmetros de Freundlich foram utilizados na modelagem matemática do processo de adsorção.

A análise de fenóis foi realizada conforme metodologia recomendada pelo *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (2005). O parâmetro COT foi determinado em equipamento TOC-VCSN, marca SHIMADZU, modelo 5000A, no CENPES/PETROBRAS.

3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO - AVALIAÇÃO CINÉTICA

Os ensaios cinéticos de adsorção foram executados tendo como objetivos principais (i) obter a curva do decréscimo da concentração dos compostos orgânicos em relação ao tempo e (ii) fornecer informações para o cálculo do coeficiente difusional (D_s) dos adsorventes em

relação a cada adsorvato com vista à utilização na modelagem matemática do processo de adsorção.

O equipamento utilizado nos ensaios cinéticos de adsorção foi do tipo *Jar-Test* marca MILAN, modelo JT-102 do LAMEN (Laboratório de Análise de Materiais Energéticos) da UTFPR.

Os ensaios cinéticos foram conduzidos de forma semelhante no efluente sintético e industrial, sendo o tempo máximo de duração dos ensaios igual à 48 (quarenta e oito) horas e a coleta das amostras realizadas em tempos variados, de acordo com cada efluente testado. A Tabela 12 exemplifica os ensaios conduzidos para os efluentes sintéticos e industriais e a dose dos adsorventes utilizadas.

Os procedimentos analíticos empregados nos ensaios cinéticos são descritos a seguir:

i. Efluente sintético: Diluição da solução estoque e a transferência de 1 litro deste efluente para os jarros do equipamento *Jar-Test*.

ii. Efluente Industrial: Homogeneização do efluente armazenado em galões plásticos de 20 litros e a transferência de 1 litro deste efluente para os jarros do equipamento de *Jar-Test*.

iii. A adição do adsorvente ao efluente foi realizada fazendo-se uma suspensão deste adsorvente com a amostra do próprio efluente no momento do ensaio, visando garantir a total transferência da massa do adsorvente ao conteúdo do efluente testado.

Tabela 12 Resumo dos ensaios cinéticos conduzido para os efluentes sintéticos e industriais e a dose dos adsorventes utilizadas.

| Ensaio | Tipo do Efluente | Adsorvato | Concentração Inicial ($mg.L^{-1}$) | Dose dos adsorventes utilizadas ($g.L^{-1}$) | | | | | |
|--------|------------------|-----------|--------------------------------------|--|------|------|------|------|------|
| | | | | XC | XR | XRP | CAT | CAP1 | CAP2 |
| 1 | Sintético | AM | 60,0 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | ND | 0,5 | ND |
| 2 | Sintético | AR | 30,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | ND | 1,0 | ND |
| 3 | Sintético | fenol | 40,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | ND | 0,5 |
| 4 | Fenólico | fenóis | 275,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | ND | 3,0 |
| | | COT | 1114,0 | | | | | | |
| 5 | Petroquímico | fenóis | 35,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | ND | 1,5 |
| | | COT | 50,0 | | | | | | |

ND Não Determinado.

iv. A rotação do sistema de agitação foi acertada para um valor entre 120 rpm para os ensaios 1 e 2 e 150 rpm para o restante dos ensaios da Tabela 12.

v. Uma vez acertada a rotação do sistema de agitação do equipamento de *Jar-Test*, adicionavam-se os adsorventes nos jarros e acionava-se o cronômetro.

vi. As coletas de efluente sintético para os ensaios 1 a 3 da Tabela 12 foram efetuadas nos tempos de contato iguais a 15, 30, 45, 60, 120, 240, 1440 e 2880 minutos. As coletas do ensaio 4 e 5 da Tabela 12 foram realizadas nos tempos de contato iguais a 15, 30, 60, 120, 360, 1440 e 2880 minutos.

vii. Nos testes cinéticos de adsorção mostrados na Tabela 12, verificou-se que não ocorre adsorção significativa após o tempo de 24 horas (1440 minutos), sendo assim, a maioria dos testes foram considerados apenas até este período.

viii. Imediatamente após a coleta das amostras no tempo pré-determinado (volume de 25 mL coletado em pipeta volumétrica), iniciava-se o processo de filtração em membrana de mistura estérea de 0,45 µm.

ix. O filtrado proveniente de cada amostra coletada era disposto em frasco âmbar e armazenado em geladeira, para posterior análise dos parâmetros de interesse.

A análise de fenóis foi realizada conforme metodologia recomendada pelo *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (2005). Os ensaios de COT foram realizados pelo CENPES/PETROBRAS.

3.7 TRATAMENTO ANALÍTICO DOS RESULTADOS

No presente trabalho, devido a grande quantidade de amostras de adsorventes (XC, XR, XRP, CAT e CAP1 ou CAP2) e pontos de amostragem (7 pontos de equilíbrio para a confecção das isotermas de adsorção e 7 pontos temporais nos ensaios cinéticos), os experimentos foram realizados em duplicatas e as análises foram realizadas na sua maioria em triplicatas para os fenóis. No caso do COT o equipamento utilizado fornece a média da análise em triplicata.

Em termos de confiabilidade estatística, o tratamento analítico de dados pelo critério do desvio padrão necessitaria de no mínimo 5 amostras. Entretanto, devido às questões relacionadas ao grande número de experimentos e a impossibilidade de obtenção de tantas análises do mesmo ponto de amostragem, o tratamento analítico dos dados obtidos nos ensaios de adsorção foi realizado através do desvio padrão, expresso pelo coeficiente de variação (CV).

O CV, Equação 54, expressa a variabilidade dos dados em relação à média, tirando a influência da ordem de grandeza da variável. Neste estudo o CV foi calculado com auxílio de planilha eletrônica de cálculos.

$$CV = \frac{SD}{\bar{x}} * 100 \quad (54)$$

em que SD é o desvio padrão dos resultados obtidos das amostras em duplicatas ou triplicatas e \bar{x} é a média destes valores considerados. Assim o coeficiente de variação permite dizer qual a variabilidade, em porcentagem, dos dados (fenol, por exemplo) em relação à sua média.

O CV é interpretado como (i) a variabilidade dos dados em relação à média, ou seja, quanto menor o CV mais homogêneo é o conjunto de dados; (ii) adimensional, isto é, um número puro, que será positivo se a média for positiva; será zero quando não houver variabilidade entre os dados e (iii) usualmente expresso em porcentagem, indicando o percentual que o desvio está em relação à média.

O tratamento analítico dos dados obtidos nos ensaios de adsorção foi realizado da seguinte maneira: caso o coeficiente de variação fosse menor que 5%, no caso da análise do efluente sintético (corantes e fenol) ou menor que 7,5% no caso da análise dos efluentes industriais (fenóis totais), então os resultados eram aceitos como dentro do esperado para amostras que possuam distribuição normal de erros. Em caso contrário, a análise no filtrado era novamente repetida. Em casos extremos de valores, todo o experimento era repetido.

Estes percentuais, 5 e 7,5% foram determinados a partir de várias análises realizadas nos efluentes utilizados (sintético e real), nos quais observou-se que a maioria dos resultados se encontravam dentro desta variação.

3.8 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A modelagem matemática do processo de adsorção dos compostos orgânicos em xisto, catalisador e carvão ativado em pó foi realizada através do Modelo de Difusão por Superfície Homogênea (HSDM) e o regime hidráulico admitido foi o de bateladas. Assim sendo, foram utilizadas as Equação 30 a 33, sendo adotada a solução analítica do modelo HSDM proposta por Crank (1967) e Skelland (1974) (Equação 55).

$$\gamma = \frac{q_t}{q_{inf}} = \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 \left(1 + \frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2} \right)} \right] = 0 \quad (55)$$

Em que q_{inf} é a massa adsorvida por massa do material adsorvedor em contato em uma solução aquosa, num tempo suficientemente longo para alcançar o equilíbrio. A relação $\lambda = tD_s / R^2$ é um parâmetro adimensional e foi utilizado para calcular γ , que representa a eficiência do processo considerando a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente. Algumas interpretações de γ e λ podem ser obtidas com os trabalhos de Najm *et al.* (1991) e Stachiw *et al.* (2008).

A Equação 55 foi utilizada para descrever o desempenho, em estado estacionário, de um reator em bateladas para qualquer combinação de parâmetros físicos (q_t e R), parâmetros de equilíbrio (K e n) e coeficiente difusional D_s . A equação de Freundlich (Equação 2) pode ser usada para calcular o valor de q_{inf} ($q_{inf} = K$).

Os reatores que operam de forma contínua (CSTR) ou em fluxo pistonado (PFR) são normalmente utilizados para adsorventes, como o carvão ativado, que atingem boa capacidade de remoção em um tempo relativamente curto, em torno de 2 horas, para a remoção de compostos orgânicos (Ferreira Filho, 2001). O xisto e catalisador exaurido alcançam boa capacidade de remoção em torno de 6 horas, por isso, o regime hidráulico escolhido para este trabalho foi o de bateladas. Alguns motivos para a escolha deste sistema podem ainda ser citados:

- i. Facilidade de implantação, de operação e área exigida;
- ii. Efluente Fenólico: Em uma possível implantação do sistema de tratamento por adsorção em xisto ou CAT a configuração da nova ETEI (Estações de Tratamento de Efluentes Industriais) não precisaria passar por mudanças, uma vez que existe espaço para a construção dos reatores;
- iii. Efluente Petroquímico: Não há área disponível para a construção de reatores do tipo PFR e o sistema CSTR traria o inconveniente de que o xisto precisa de muito tempo para remoção dos compostos orgânicos.

3.8.1 Cálculo do Coeficiente Difusional para o Efluente Sintético

Najm *et al.* (1991) mostraram que a série infinita na Equação 55 converge rapidamente com os primeiros três a cinco termos para um valor finito. Para o cálculo do D_s foram utilizadas informações tais como: (i) diâmetro da partícula do adsorvente, obtida com

base nas peneiras utilizadas para seleção de partículas no pré-processamento das amostras (ii) dose utilizada e (iii) concentração do poluente inicial e em tempos pré-determinados.

A técnica de otimização numérica foi utilizada para determinar o valor do coeficiente difusional, minimizando-se o erro entre o dado medido (teste laboratorial) e o dado calculado (usando a solução HSDM). A expansão da Equação 55 é limitada aos 10 termos como mostrado pela Equação 56 (Stachiw *et al.*, 2007).

$$\gamma = \frac{q_t}{q_{inf}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\left\{ \frac{1}{1^2(1 + \pi^2 1^2 \lambda)} \right\} + \left\{ \frac{1}{2^2(1 + \pi^2 2^2 \lambda)} \right\} + \dots + \left\{ \frac{1}{10^2(1 + \pi^2 10^2 \lambda)} \right\} \right] \quad (56)$$

Para cada série de dados da Equação (56), todos os valores dos parâmetros são conhecidos exceto Ds . Então para cada relação q_t/q_{inf} de um dado adsorvente foi calculado um Ds médio utilizando o método de Newton e o de Bisseccção (Galvão e Nunes, 2005; MATLAB[®] (2007a); MATLAB[®], 2007b). A partir de então, foi calculada uma média geométrica de todos os coeficientes difusionais obtidos das relações q_t/q_{inf} (estados de equilíbrio verificados nos estudos em batelada) do material adsorvedor.

O Ds assim obtido foi utilizado para simular o processo de adsorção em efluente sintético azul reativo 5G, azul de metileno e fenol, utilizando a equação do comportamento hidráulico do sistema adsorvedor (Equação 41), juntamente com os coeficientes das isotermas (K e n). A validação do Ds se dará em função dos próprios valores dos ensaios cinéticos, conforme procedimento descrito no item 3.6. O procedimento do cálculo do Ds foi inserido dentro do *software* de simulação desenvolvido em um computador pessoal Pentium 4, 2.4 GHz, 2 GB RAM.

3.8.2 Cálculo do Coeficiente Difusional para os Efluentes Industriais

O procedimento do cálculo de Ds realizado no efluente sintético, item 3.8.1, não pôde ser utilizado para o efluente industrial quando foram empregados os adsorventes de xisto e catalisador exaurido de FCC, devido à natureza complexa e divergente dos dados obtidos com os ensaios de adsorção em bateladas e cinéticos, tal como pode ser visto no capítulo dos Resultados e Discussões. No caso da determinação de Ds para o carvão ativado em pó (CAP2) nestes efluentes, foi utilizado o procedimento descrito no item 3.8.1.

A dificuldade de obter o Ds que representasse bem os dados laboratoriais a partir da Equação 56 provém do fato de que as relações q_t/q_{inf} verificadas nos estudos de equilíbrio proporcionavam um coeficiente difusional que, quando aplicada à Equação 54, que se utiliza

das constantes de adsorção K e n , era incapaz de atender à condição de similaridade com a curva original do ensaio cinético. Isto porque as constantes de adsorção não se apresentavam como parâmetros confiáveis.

Assim, optou-se por estimar tanto D_s quanto os próprios parâmetros de adsorção K' e n' a partir dos ensaios cinéticos de adsorção, utilizando-se a Equação 48. Para isso, tomam-se como parâmetros de entrada a concentração inicial do ensaio cinético (C_0) (fenóis totais ou COT), o tempo de tratamento (t_h), além de parâmetros característicos de cada adsorvente, como diâmetro, dose, etc. As únicas variáveis a serem ajustadas são K' , n' e D_s .

O método dos Mínimos Quadrados Não Linear e os algoritmos Bisseção e Newton-Rapson (Galvão e Nunes, 2005; MATLAB®, 2007a; MATLAB®, 2007b) foram utilizados para fazer os ajustes das constantes, sendo o critério de escolha de D_s , K' e n' , a adequação dos dados cinéticos simulados aos reais.

3.9 DESENVOLVIMENTO DA FERRAMENTA COMPUTACIONAL

O desenvolvimento do *software* de simulação ou ferramenta computacional, como referido neste estudo, englobou a modelagem matemática do processo de adsorção, obtida através dos estudos de adsorção e do modelo HSDM, e a consideração do comportamento hidráulico do sistema adsorvedor operando em bateladas.

Seguindo a modelagem matemática descrita no Capítulo 2 e Capítulo 3, item 3.8, desenvolveu-se a ferramenta computacional. A linguagem de programação utilizada foi o C# (C Sharp), plataforma Windows, com o ambiente de desenvolvimento utilizando o Microsoft Visual Studio 2005. A escolha das interfaces foi baseada na maior facilidade para manipulação dos parâmetros para a simulação.

As maiores preocupações durante o desenvolvimento da ferramenta foram a confiabilidade dos resultados informados por ela e a facilidade de sua interface gráfica na manipulação dos parâmetros para a simulação, objetivando a atender a um maior número de usuários.

O diagrama esquemático apresentado pela Figura 15 mostra as etapas necessárias ao desenvolvimento da ferramenta computacional.

De acordo com os objetivos em desenvolver uma ferramenta computacional para simular o processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador e carvão ativado em pó levando-se em consideração o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor, foram

realizadas algumas simulações utilizando o *software* desenvolvido (Tabelas 13 e 14). Para estas simulações foram considerados alguns itens:

- i. As variáveis utilizadas para a simulação de tratamento do efluente sintético envolvendo todos os adsorventes foram obtidas com os ensaios cinéticos e em bateladas de adsorção (K, n, Ds);
- ii. Para os efluentes industriais e adsorventes de xisto e catalisador exaurido de FCC, as variáveis utilizadas para a simulação de tratamento foram obtidas a partir dos ensaios cinéticos de adsorção (K', n', Ds);
- iii. As variáveis utilizadas para a simulação de tratamento do efluente industrial pelo CAP foram obtidas a partir dos ensaios cinéticos e em bateladas de adsorção (K, n, Ds);

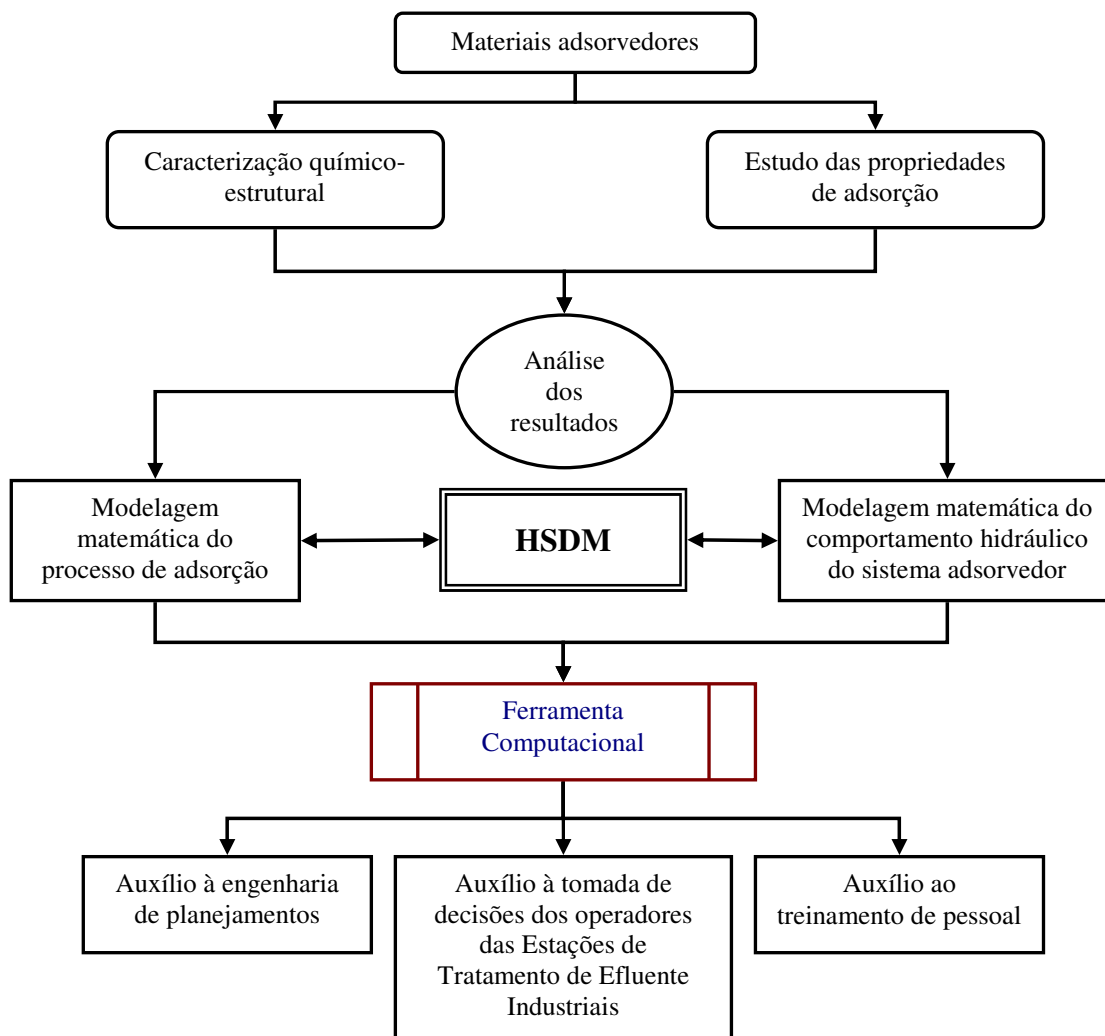


Figura 15: Fluxograma das etapas necessárias para o desenvolvimento da ferramenta computacional.

- iv. O comportamento hidráulico do sistema adsorvedor considerado foi em bateladas;
- v. Os Tipos de efluentes considerados nesta simulação são efluente sintético fenol, efluente Fenólico e Petroquímico;
- vi. Os poluentes serão considerados individualmente, fenol, compostos fenólicos, ou fenóis totais e COT. O parâmetro COT, por definição, engloba todos os compostos orgânicos;
- vii. A definição da concentração inicial dos efluentes industriais foi feita com base nos ensaios de adsorção conduzidos;
- viii. A determinação dos perfis de vazão e de concentração de poluentes foi baseada em cenários que potencialmente possam ocorrer no sistema de tratamento de efluentes para um dia normal de operação;
- ix. Os adsorventes utilizados para a simulação foram os mesmos estudados neste trabalho: Finos de Xisto (XC), Xisto Retornado (XR), Xisto Retornado com Pneu (XRP), Catalisador exaurido de FCC (CAT) e Carvão em Ativado em Pó nº2 (CAP2);
- x. Os parâmetros operacionais fixos durante a simulação foram: tempo de operação do sistema de tratamento de efluentes igual a 24 horas; tempo de tratamento do efluente no reator igual a 6 horas; capacidade do tanque de tratamento para o efluente sintético e o Fenólico igual a 100 m^3 e do Petroquímico igual a 400 m^3 ;
- xi. Os parâmetros operacionais, tais como concentração inicial, tempo de tratamento no reator, perfis de tempo, vazão e concentração de poluentes, além dos adsorventes empregados em cada simulação, podem ser verificados nas Tabelas 13 e 14;
- xii. O resultado desta simulação é expressa em:
 - a. Quantidade de material adsorvedor necessária para a adequação do efluente aos padrões CONAMA 357 (1 mg.L^{-1} para fenóis e 10 mg.L^{-1} para COT) e para a redução da carga orgânica em 50%;
 - b. Volume de efluente tratado por adsorção;
 - c. Quantidade de poluente removido no tratamento.

Além dos itens relacionados acima é possível obter a quantidade de reatores necessários ao tratamento dentro do perfil de vazão e volume do reator selecionado.

As simulações realizadas tendo em vista a redução da concentração efluente às normas ambientais tiveram como objetivo verificar se numa condição real de concentração de poluentes, tais como as simuladas (Tabelas 13 e 14), os adsorventes empregados seriam capazes de fazer tais adequações.

A utilização do xisto e do catalisador exaurido de FCC na redução da carga orgânica em 50%, indicadas no cronograma das simulações das Tabelas 13 e 14 teve os seguintes objetivos:

- a. Adequar o efluente para posterior tratamento, podendo-se citar a redução de toxidez para o tratamento biológico;
- b. Reduzir custos com o tratamento a ser realizado posteriormente ao da adsorção, no caso de um tratamento físico-químico ou da utilização de colunas de adsorção;
- c. Eliminar etapas existentes no tratamento destes efluentes.

Tabela 13: Cronograma de simulação para o efluente Sintético contendo fenol e efluente Fenólico utilizando xisto, CAT e CAP1 em reator de 100 m³ e tempo de residência de 6 h.

| Simulação | Concentração inicial (entrada) | Concentração Final | Perfil | | | |
|---------------------------------|--|--|-----------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | | | Tempo (h) | Vazão (m ³) | Fenol (mg.L ⁻¹) | COT (mg.L ⁻¹) |
| S1 <i>Efluente Sintético</i> | fenol =40 mg.L ⁻¹ | CONAMA 357 fenol <1 mg.L ⁻¹ | 0 | 10 | 40 | - |
| | | | 2 | 20 | 30 | - |
| | | | 5 | 30 | 25 | - |
| | | | 10 | 20 | 50 | - |
| | | | 15 | 50 | 35 | - |
| | | | 20 | 30 | 45 | - |
| | | | 24 | 30 | 25 | - |
| S2 <i>Efluente Sintético</i> | fenol =40 mg.L ⁻¹ | fenol =20 mg.L ⁻¹ | 0 | 10 | 40 | - |
| | | | 2 | 20 | 30 | - |
| | | | 5 | 30 | 25 | - |
| | | | 10 | 20 | 50 | - |
| | | | 15 | 50 | 35 | - |
| | | | 20 | 30 | 45 | - |
| | | | 24 | 30 | 25 | - |
| S3 <i>Efluente Fenólico</i> | fenóis =300 mg.L ⁻¹ COT =1100 mg.L ⁻¹ | CONAMA 357 fenóis <1 mg.L ⁻¹ COT <10 mg.L ⁻¹ | 0 | 30 | 300 | 1100 |
| | | | 5 | 40 | 250 | 800 |
| | | | 10 | 50 | 300 | 850 |
| | | | 12,5 | 20 | 350 | 1200 |
| | | | 15 | 40 | 220 | 850 |
| | | | 20 | 20 | 350 | 800 |
| | | | 23 | 30 | 300 | 900 |
| | | | 24 | 30 | 200 | 850 |
| S4 <i>Efluente Fenólico</i> | fenóis =300 mg.L ⁻¹ COT =1100 mg.L ⁻¹ | Fenóis= 150 mg.L ⁻¹ COT= 550 mg.L ⁻¹ | 0 | 30 | 300 | 1100 |
| | | | 5 | 40 | 250 | 800 |
| | | | 10 | 50 | 300 | 850 |
| | | | 12,5 | 20 | 350 | 1200 |
| | | | 15 | 40 | 220 | 850 |
| | | | 20 | 20 | 350 | 800 |
| | | | 23 | 30 | 300 | 900 |
| 24 | 30 | 200 | 850 | | | |

Tabela 14: Cronograma de simulação para o efluente Petroquímico utilizando xisto, CAT e CAP1 em um reator de 100 m^3 e tempo de residência de 6 h .

| Simulação | Concentração inicial (entrada) | Concentração Final | Perfil | | | |
|--------------------------------|---|--|--------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | | | Tempo (h) | Vazão (m^3) | Fenóis (mg.L^{-1}) | COT (mg.L^{-1}) |
| S5 Efluente Petroquímico | fenóis = 40 mg.L^{-1} COT = 80 mg.L^{-1} | CONAMA 357 fenóis < 1 mg.L^{-1} COT < 10 mg.L^{-1} | 0 | 360 | 40 | 80 |
| | | | 5 | 400 | 30 | 75 |
| | | | 10 | 380 | 50 | 100 |
| | | | 15 | 390 | 45 | 90 |
| | | | 17 | 410 | 30 | 70 |
| | | | 20 | 400 | 35 | 85 |
| | | | 22 | 390 | 40 | 90 |
| | | | 24 | 400 | 35 | 70 |
| S6 Efluente Petroquímico | fenóis = 40 mg.L^{-1} COT = 80 mg.L^{-1} | fenóis = 20 mg.L^{-1} COT= 40 mg.L^{-1} | 0 | 360 | 40 | 80 |
| | | | 5 | 400 | 30 | 75 |
| | | | 10 | 380 | 50 | 100 |
| | | | 15 | 390 | 45 | 90 |
| | | | 17 | 410 | 30 | 70 |
| | | | 20 | 400 | 35 | 85 |
| | | | 22 | 390 | 40 | 90 |
| | | | 24 | 400 | 35 | 70 |

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste capítulo foram dispostos de forma a proporcionar uma melhor elucidação dos resultados obtidos e não estão, necessariamente, dispostos na mesma seqüência adotada na parte experimental, Capítulo 3.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

4.1.1 Caracterização Química

A Tabela 15 mostra os resultados da caracterização dos efluentes industriais Fenólico e Petroquímico. Observa-se que o efluente Fenólico (DQO ~ 3600 $mg.L^{-1}$ e COT ~ 1115 $mg.L^{-1}$) possui uma carga de contaminantes cerca de dez vezes superior a do efluente Petroquímico (DQO ~ 300 $mg.L^{-1}$ e COT ~ 70 $mg.L^{-1}$) e cerca de oito vezes a concentração de fenóis totais (efluente Fenólico ~ 290 $mg.L^{-1}$ e efluente Petroquímico ~ 33 $mg.L^{-1}$).

Os contaminantes orgânicos presentes no efluente Fenólico são representados por uma mistura complexa de compostos solúveis tais como ácidos carboxílicos, compostos heterocíclicos variados, compostos nitrogenados e compostos fenólicos, conforme indicado por Bel e Krol (1990) e Yu (2002).

O efluente Petroquímico, a exemplo do Fenólico também é rico em substâncias orgânicas diversas, sendo sua complexidade dependente do processo petroquímico que lhe deu origem (Braile e Cavalcanti, 1993; Metcalf e Eddy, 2003).

Tabela 15: Caracterização dos efluentes industriais.

| Parâmetros | Unidades | Efluentes industriais | |
|--------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Fenólico \pm SD | Petroquímico \pm SD |
| Data da Coleta | - | Maio/07 | Novembro/07 |
| pH | - | 8,6 \pm 0,2 | 6,3 \pm 0,3 |
| DQO | O ₂ $mg.L^{-1}$ | 3598,0 \pm 320,0 | 300,0 \pm 10,0 |
| COT | $mg.L^{-1}$ | 1114,7 \pm 47,8 | 71,3 \pm 9,6 |
| Fenóis Totais | $mg.L^{-1}$ | 289,7 \pm 21,0 | 33,7 \pm 1,2 |
| Alcalinidade Total | CaCO ₃ $mg.L^{-1}$ | 1400,0 \pm 40,0 | 45,0 \pm 0,1 |

A alcalinidade total elevada (1400 mg.L^{-1} expressa em CaCO_3), devido à presença de carbonatos e bicarbonatos, e pH alcalino apresentados pelo efluente Fenólico são característicos de águas de retorta (Kamenev *et al.*, 2003; United States, 1980; Desai *et al.*, 1983). Tal complexidade confere a estes efluentes industriais um elevado efeito tamponante, o que pode dificultar a adequação do pH deste efluente anterior ao processo físico-químico, por exemplo.

Na Figura 16(a) é possível observar que com a utilização de $50,0 \text{ mL}$ de amostra do efluente Fenólico, o pH inicialmente básico (8,6) só passou para ácido ($\sim 2,5$) quando foram adicionados $5,0 \text{ mL}$ de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de H_2SO_4). A alcalinidade total apresentada pelo efluente Petroquímico (45 mg.L^{-1} expressa em CaCO_3) mostra que não há efeito tamponante significativo (Figura 16(b)), pois para a mesma quantidade de amostra ($50,0 \text{ mL}$) o pH ácido foi obtido com cerca de $12,0 \text{ mL}$ de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de H_2SO_4), concentração 10 vezes menor.

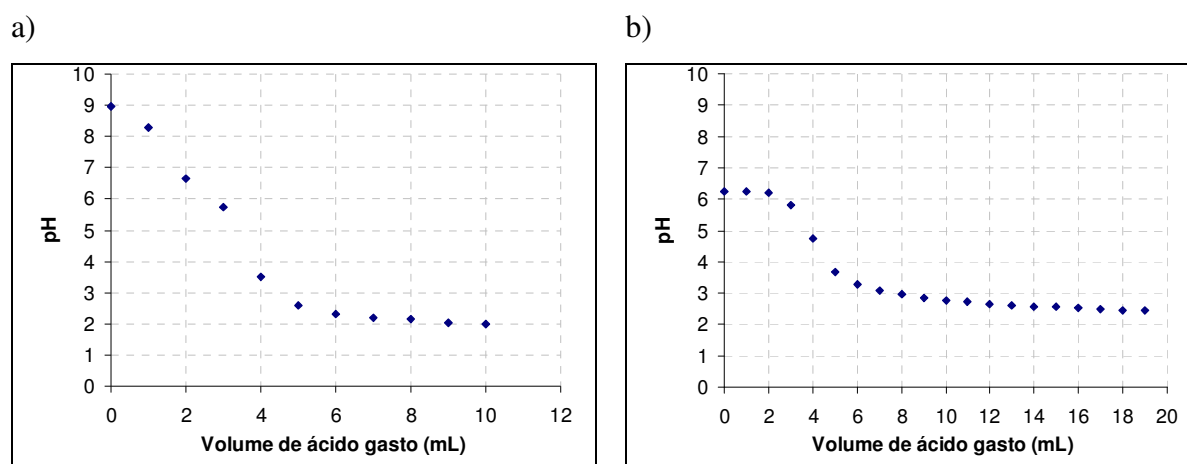


Figura 16: Curva de tamponamento: (a) efluente Fenólico, utilizado ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) efluente Petroquímico, utilizado ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.2.1 Determinação do pH e Teor de Cinzas

O pH e o teor de cinzas são parâmetros de qualidade e atendem às especificações de normas internacionais, conforme discutido no Capítulo 3, item 3.4.1. Os teores apresentados na Tabela 16 para os CAP's 1 e 2 estão condizentes com os constantes nos laudos de análises cedido pelas empresas que comercializam estes adsorventes.

O pH dos adsorventes é um importante indicativo da presença de grupos químicos na superfície (Bansal *et al.*, 1988; Barton *et al.*, 1997). Tais grupos superficiais foram identificados usando a técnica de infravermelho (FTIR), apresentados no item 4.2.3 e quantificados usando o método de Boehm.

O Ponto de Carga Zero apresentou valores muito próximos dos valores de pH indicados na Tabela 16, por isso podem ser considerados semelhantes.

Os resultados da Tabela 16 indicam que os teores de cinzas das amostras de xisto, XR e XRP estão em torno de 85% e o XC em torno de 80% revelando a alta porcentagem de material inorgânico nestas amostras, pois conforme visto no 2.5.3.1, o xisto pode ser considerado um mineral de argila.

O CAT apresentou teor de cinzas em torno de 98 %, sendo que os 2% de produtos voláteis perdidos durante a calcinação são provavelmente vestígios de carbono de coque depositado, pois trata-se de zeólita exaurida (craqueamento catalítico do petróleo para obtenção de Nafta).

Tabela 16: Resultados das determinações dos pH e teores de cinzas dos adsorventes utilizados.

| Amostras | Parâmetros | |
|-------------|---------------|---------------------|
| | pH \pm SD | Cinzas \pm SD (%) |
| XC | 6,1 \pm 0,3 | 79,9 \pm 0,9 |
| XR | 6,2 \pm 0,6 | 86,8 \pm 1,1 |
| XRP | 5,7 \pm 0,5 | 84,6 \pm 0,3 |
| CAT | 6,5 \pm 0,4 | 98,4 \pm 1,0 |
| CAP1 | 8,0 \pm 0,1 | 9,3 \pm 2,1 |
| CAP2 | 8,4 \pm 0,1 | 10,2 \pm 1,3 |

CAP1 = Carvão Ativado em Pó, marca Carbomafra, código de fabricante 106/90

CAP2 = Carvão Ativado em Pó, marca Brasilac, código de fabricante Carbon A

4.2.2 Porosidade e Área Superficial

Os ensaios para a determinação da distribuição de poros são usuais para a avaliação de adsorventes. São empregadas substâncias específicas tais como as moléculas apolares de iodo (10 Å) e moléculas de tamanho médio, como o azul de metileno na forma catiônica (15 Å), dentre outras. Os resultados referentes ao azul de metileno serão informados no item 4.3.1.

A Tabela 17 apresenta os resultados das determinações de microporosidade dos adsorventes empregando o índice de iodo e os demais parâmetros texturais dos adsorventes

utilizados neste estudo, determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio à amostra utilizando dois diferentes tipos de equipamento: ASAP (A) e QUANTACHROME (Q).

O método de Dubinin-Radushkevich considera o enchimento do volume dos microporos existentes em uma matriz adsorvedora. Este método é um dos mais utilizados para caracterizar a estrutura e a dimensão média dos microporos (Claudino, 2003).

No Anexo 5 estão as isotermas de adsorção e dessorção fornecidas pelo equipamento Q. Os parâmetros obtidos foram a área superficial pelo método de BET (ambos os equipamentos), o volume, a área e a largura dos microporos, que foram obtidos pelo método DR (Dubinin Raduskevich) com dados fornecidos pelo equipamento Q são apresentados na Tabela 17.

O índice de iodo obtido para as diversas amostras de xisto foram relativamente baixo (XR e XRP = 55 mg.g^{-1} e XC = 72 mg.g^{-1}) em relação ao carvão ativado em pó comercial (630 e 680 mg.g^{-1} para os CAPs 1 e 2 respectivamente), conforme pode ser visto na Tabela 17. Isto é justificável quando se analisa a procedência dos materiais em estudo: para a produção do carvão ativado em pó o índice de iodo acima de 600 mg.g^{-1} é um parâmetro de qualidade que para ser atingido utilizando-se de processos industriais específicos; já os adsorventes de xisto e CAT são subprodutos industriais sem qualquer tipo de tratamento visando à obtenção de tal parâmetro.

O Índice de iodo é usado como indicador de microporosidade para adsorventes carbonosos. Entretanto o processo de adsorção pode não ser governado apenas pelos poros, mas também por grupos químicos de superfície (discutido no item 2.1.2.1). Desta forma, o baixo índice de iodo, tal como verificado para os adsorventes de xisto e CAT, não é um fator limitante para o uso destes materiais como adsorvedor.

A área superficial do xisto obtida por ambos os equipamentos é muito inferior a do catalisador e do carvão ativado em pó, conforme pode ser visto na Tabela 17. Os resultados variaram de $0,51$ à $3,36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para os adsorventes de xisto. Tais resultados são comparáveis a outros adsorventes como a siderita, mineral composto basicamente por carbonato de ferro [FeCO_3] ($2,67 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Erdem e Ozverdi, 2005), diatomita, mineral composto por óxidos de silício, alumínio e ferro ($3,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Khraisheh *et al.*, 2004) e dolomita, mineral formado de carbonato de cálcio e magnésio [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] ($0,14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Karaca *et al.*, 2004).

Os resultados de área superficial da amostra de xisto retornado (XR) analisada neste trabalho são discordantes dos publicados por Bigatão (2005), que foi igual a $12,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ utilizando xisto retornado com adição de pneus. Lambrecht *et al.* (2006) e Lambrecht (2007) encontraram $13,65$ e $6,10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, utilizando o xisto retornado sem adição de pneus. Pimentel *et al.* (2006) encontraram $65,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tais variações da área superficial do xisto devem-se provavelmente às diferentes amostras analisadas, já que o minério pode apresentar grandes variações, e também diferenças no preparo das amostras (lavagem, redução de granulometria, seleção de partículas entre outros) e análise.

A razoável área superficial do carvão ativado em pó analisado neste trabalho e constante na Tabela 17, encontra-se na faixa relatada por Cheremisinoff e Ellerbusch (1978) (600 a $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para amostras semelhantes à empregada neste estudo. O catalisador exaurido, amostra CAT, está de acordo com Puente *et al.* (2002), Haas *et al.* (1999), Gerrero-Paz e Jaramillo-Vigueras (1999) e Chen *et al.* (2004). No estudo dos referidos autores, tais amostras variaram em torno de 114 a $175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

A análise da porosidade mostra que o xisto é basicamente macroporoso com predominância de poros com volume em torno dos $0,0014 \text{ cm}^3$ e largura em torno dos 165 \AA para XR e XRP e 114 \AA para o XC. O CAP1 apresenta-se como um material microporoso com volume e largura de poros iguais a $0,3731 \text{ cm}^3$ e $92,1 \text{ \AA}$, respectivamente. O CAT tem os resultados de poros característicos para uma zeólita das famílias da Faujasita, com volume e largura de poros iguais a $0,0835 \text{ cm}^3$ e $92,4 \text{ \AA}$, respectivamente, sendo a largura dos poros semelhantes à do CAP2 (Tabela 17).

Tabela 17: Resultados da determinação da porosidade e área superficial.

| Amostras | Parâmetros | | | | |
|----------|---|---|--------|--|--------------------------|
| | I.I. ($\text{mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) \pm SD | Área Superficial Método BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | | Parâmetros de Dubinin Raduskevich (Q) | |
| | | (A) | (Q) | Volume (cm^3) | Largura (\AA) |
| XC | $72,0 \pm 2,1$ | 1,59 | 2,33 | 0,0014 | 113,6 |
| XR | $55,0 \pm 2,9$ | 0,52 | 2,51 | 0,0014 | 165,0 |
| XRP | $55,0 \pm 3,1$ | 0,51 | 3,36 | 0,0014 | 166,3 |
| CAT | $65,0 \pm 0,0$ | 155,00 | 148,00 | 0,0835 | 92,4 |
| CAP1 | $630,0 \pm 0,0$ | 692,06 | NA | NA | NA |
| CAP2 | $682,0 \pm 0,0$ | NA | 666,30 | 0,3731 | 92,1 |

NA = Não Analisado; I.I. = Índice de Iodo.

Os resultados dos parâmetros DR, calculados pelo *software* do equipamento, mostram que ocorreu abertura nos poros do XR e XRP (larguras iguais a 165,0 e 166,3 Å respectivamente) que foi provocada, possivelmente, pela retirada de matéria orgânica a alta temperatura no processo de retortagem do XC (largura igual a 113,6 Å).

4.2.3 Identificação dos Grupos de Superfície por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Método de Boehm

A identificação e determinação dos grupos químicos de superfície foram realizadas por Infravermelho (FTIR) e pelo método de Boehm. De maneira geral, os resultados estão de acordo com ambas as técnicas empregadas.

Os grupos de superfície contendo oxigênio são responsáveis pelas características ácidas, sendo os principais grupos os carboxílicos, lactônicos e fenólicos (Boehm, 1994, Boehm 2002).

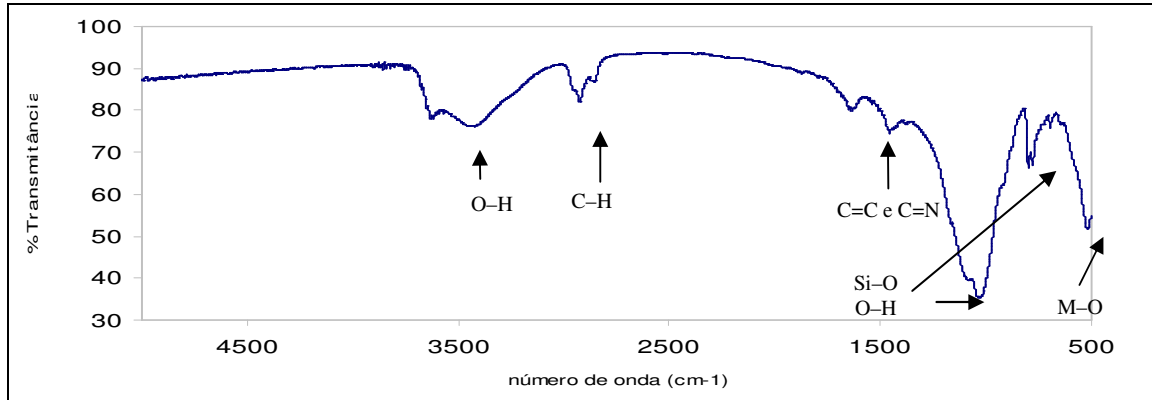
A basicidade da superfície do material adsorvedor pode ser atribuída à presença de estruturas tipo pirona e cromeno e/ou sítios da estrutura do material adsorvedor que atuam como base de Lewis (Barton *et al.*, 1997).

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para as amostras ensaiadas estão apresentados nas Figuras 17 e 18. Os grupos químicos de superfície determinados pelo método de Boehm estão na Tabela 18.

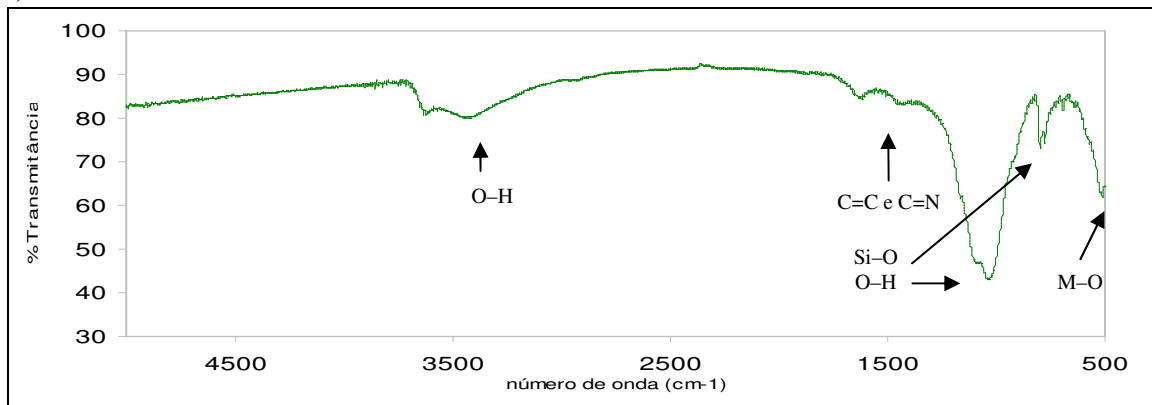
De modo geral, é possível observar bandas pronunciadas nas amostras de xisto, CAP e CAT, sendo os mais intensos nas amostras de xisto, indicando a existência de diferentes grupos funcionais.

Os espectros do xisto, Figuras 17(a), (b) e (c), indicam a presença do estiramento O–H de grupos hidroxilas que podem estar sob a forma de grupos fenólicos nas bandas de absorção entre 3200 e 3600 cm^{-1} , sendo a ordem de intensidade: CAT (Figura 17(d)) > Xisto (Figuras 17 (a), (b) e (c)) > CAP2 (Figura 18). Estes resultados são confirmados com os ensaios de determinação do grupamento funcional pelo método de Boehm (Tabela 18) que apresentou para o CAT a maior presença de grupos carboxílicos. Pimentel *et al.* (2006) indicam que nesta região do espectro a banda de absorção pode ser causada também pela água adsorvida.

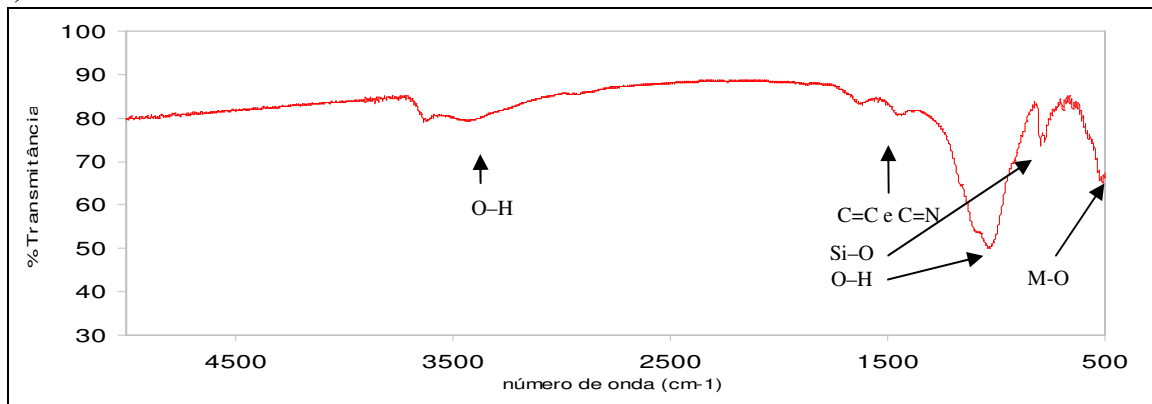
a) XC



b) XR



c) XRP



d) CAT

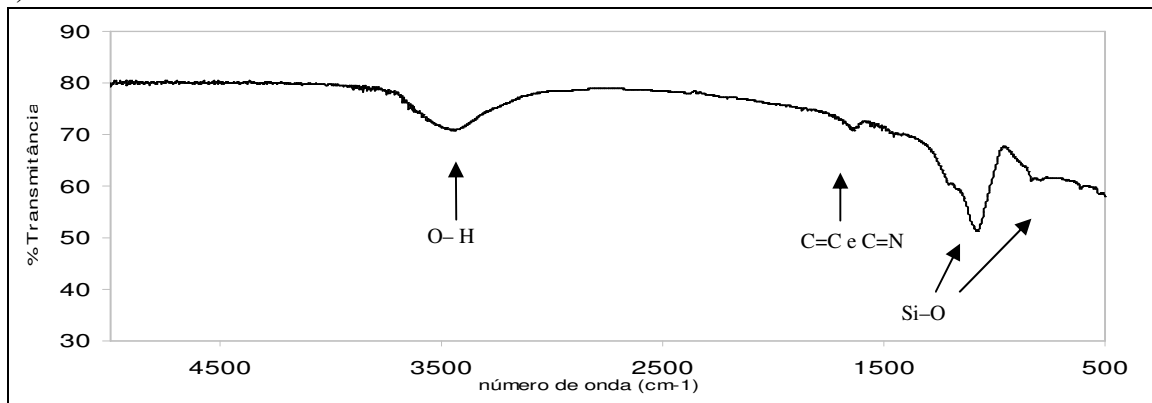


Figura 17: Espectros de FTIR para as amostras (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAT.

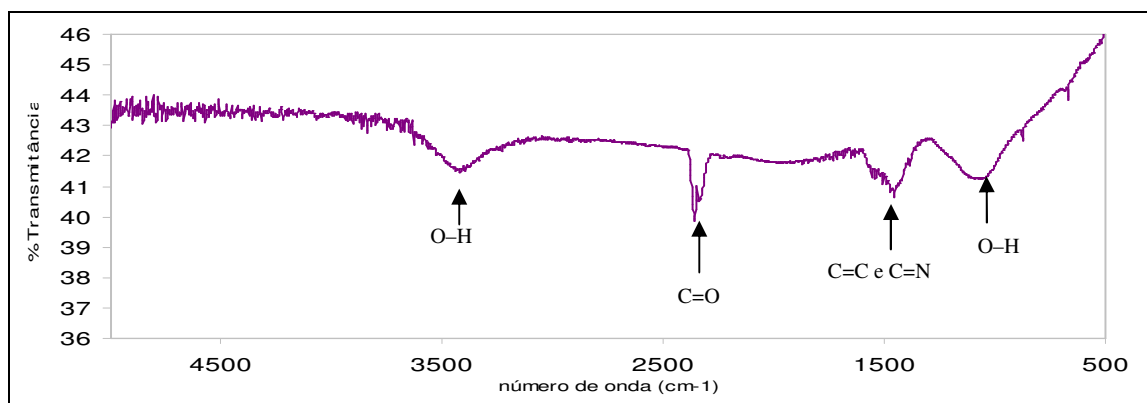


Figura 18: Espectro de FTIR para a amostra de Carvão Ativado em Pó nº 2

Tabela 18: Resultados da quantificação dos grupos químicos de superfície pelo método de Boehm.

| Amostras | Grupos químicos de superfície ($mEq.g^{-1}$) | | | |
|-------------|--|---------------|-------------|--------------|
| | Grupos básicos | Grupos ácidos | | |
| | | Fenólicos | Lactônicos | carboxílicos |
| XC | 0,043±0,000 | 0,096±0,004 | 0,036±0,034 | 0,096±0,034 |
| XR | 0,022±0,010 | 0,063±0,000 | 0,082±0,044 | 0,137±0,044 |
| XRP | 0,034±0,000 | 0,072±0,004 | 0,012±0,054 | 0,087±0,054 |
| CAT | 0,000 | 0,087±0,013 | 0,017±0,068 | 0,127±0,051 |
| CAP2 | 0,051±0,003 | 0,107±0,014 | 0,005±0,055 | 0,005±0,041 |

Os espectros de infravermelho dos adsorventes de xisto, CAT e CAP 2 (Figuras 17 e 18) apresentam bandas atribuídas aos estiramentos C=C e C=N e dos anéis aromáticos na região entre 1460 e 1650 cm^{-1} , sendo que nas amostras de XR e XRP ocorreram discreta redução na intensidade em relação ao XC, devido provavelmente à redução da matéria orgânica no processo industrial de pirólise. As bandas de absorção verificadas na região entre 2260 a 2240 cm^{-1} no CAP2 (Figura 18) são referentes às ligações C≡N de nitrilas não conjugadas (Silverstein *et al.*, 1994).

As bandas de absorção em 2897 e 2890 cm^{-1} da amostra XC (Figura 17(a)) podem ser atribuídas à deformação axial simétrica e assimétrica de ligações C-H, indicativos de alcanos e alcenos (Silverstein *et al.*, 1994), possivelmente referente ao material orgânico (querogênio) presente no xisto cru, anterior ao processo de retortagem. Estes resultados são corroborados por Lambrecht (2007). No CAT, a presença discreta de duas bandas de absorção nesta região provavelmente seja indicativa de coque (contaminação por hidrocarboneto no catalisador).

Há também grandes bandas para as amostras de xisto e CAP2 na faixa de 1000 a 1200 cm^{-1} sugerindo a presença significativa de fenóis, éteres e lactonas (Cientfuegos, 2003), o que é confirmado com os ensaios de determinação do grupamento funcional pelo método de Boehm (Tabela 18).

O pico na região de absorção em 1050 para as amostras de xisto e catalisador pode ser atribuído ao estiramento da ligação Si-O (Silício-Oxigênio) dos argilominerais e quartzo componentes do xisto, e confirmados com um dublete próximo a 800 cm^{-1} (800 e 802 cm^{-1}), atribuído à deformação OH da ligação Si-OH (Silício-Hidroxila) (Silverstein *et al.*, 1994; Haberhauer *et al.*, 1998 e Davidovits, 1984).

Pacewska *et al.* (1988) verificaram no espectro de infravermelho de uma amostra de catalisador exaurido de FCC que a banda larga na região de absorção entre 960 a 1360 cm^{-1} é devido ao resultado da estrutura tetraédrica assumida pelo SiO₄ (tetraedro de silício). O pico de absorção das ligações entre Al-O-Al (Alumínio-Oxigênio-Alumínio), pertencente à estrutura cristalina no CAT, ocorre entre 800-900 cm^{-1} (Farmer, 1974) e como se pode verificar na Figura 17(d) estão sobrepostos. Estes resultados são corroborados por Rodrigues (2002).

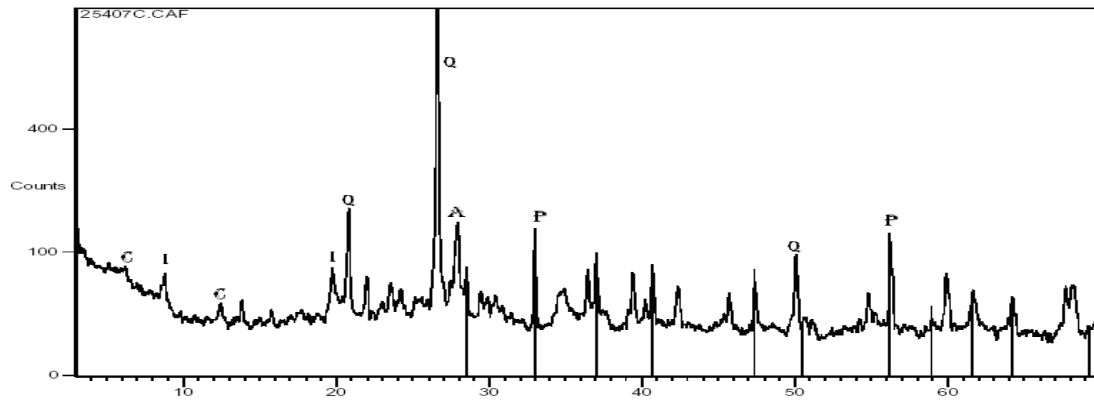
A banda em 519 cm^{-1} presentes nos espectros do xisto é atribuída ao estiramento Metal-Oxigênio, correspondente aos óxidos presentes nas amostras (Karaca *et al.*, 2004). Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Pimentel *et al.* (2006).

4.2.4 Análise Mineralógica

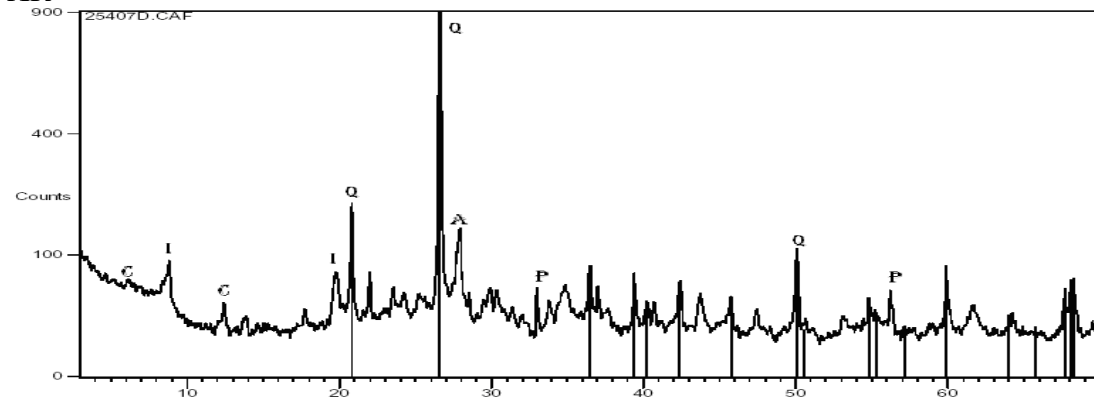
A identificação mineralógica do xisto (geologicamente conhecido como folhelho betuminoso) e catalisador exaurido de FCC pela análise de Difração de raios X, integrada à Fluorescência de raios X, apesar de semi-quantitativa, possibilita, além da determinação de materiais cristalinos, também a composição química da superfície destas amostras. Os resultados desta análise permitem uma melhor compreensão da estrutura dos adsorventes que potencialmente esteja atuando no processo de adsorção dos compostos orgânicos.

A Figuras 19 mostra os difratogramas dos adsorventes sendo (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAT. Os picos principais nos difratogramas dos adsorventes de xisto mostrados são o Quartzo (**Q**), Pirita (**P**), Albita (**A**), Clorita (**C**) e Ilita (**I**). A Tabela 19 mostra os resultados da análise semi-quantitativa das amostras por FRX e um comparativo com dados de literatura.

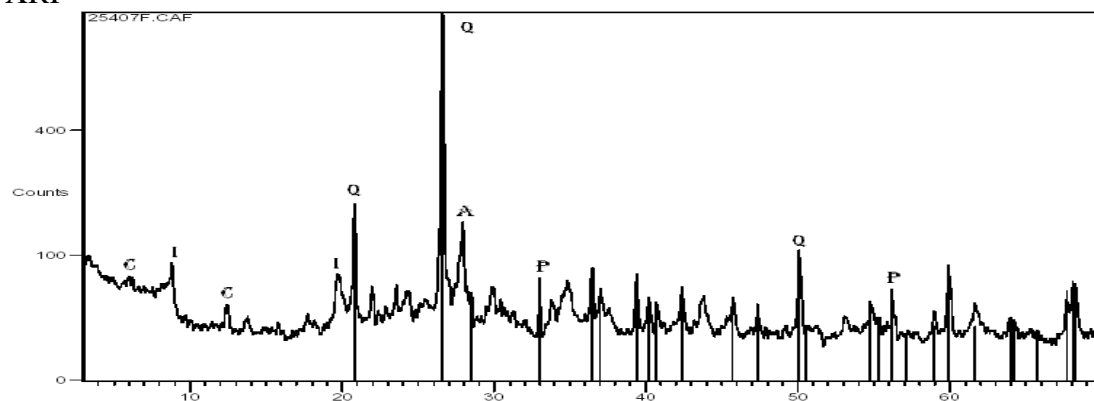
a) XC



b) XR



c) XRP



d) CAT

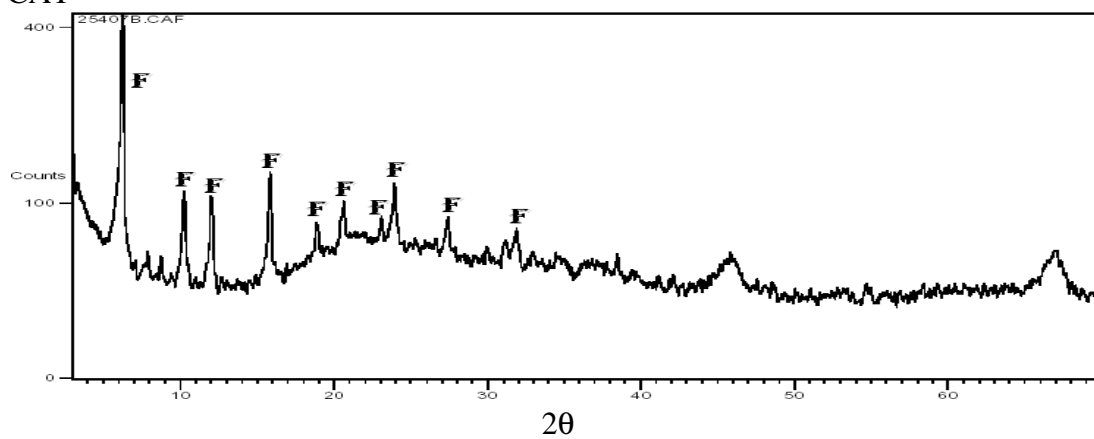


Figura 19: Difractogramas das amostras (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAT.

Os difratogramas da Figura 19 mostraram que todos os adsorventes de xisto analisados apresentam as mesmas estruturas cristalinas: Quartzo (SiO_2), Pirita (FeS_2), Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Clorita ($\text{Mg}_{4,54}\text{Al}_{0,97}\text{Fe}_{0,46}\text{Mn}_{0,03}(\text{Si}_{2,85}\text{Al}_{1,15}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) e Ilita ($2\text{K}_2\text{O}_3\text{MgOAl}_2\text{O}_324\text{SiO}_212\text{H}_2\text{O}$), o que confirma ser um mineral de argila conforme discutido no Capítulo 2 (Costa, 1985). Os resultados de Difração e Fluorescência de raios X obtida na amostra de XR são condizentes com o encontrado por Padula (1968), Pianaro *et al.* (2005), Bigatão (2005) e Pimentel *et al.* (2006).

Os picos encontrados na Figura 19(d) confirmam que o adsorvente CAT é basicamente formado pela Zeólita do tipo Faujasita, sendo a sílica ($\text{SiO}_2 = 55,21\%$) e alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3=39,95\%$) sua composição principal (Tabela 19). Um resultado similar ao difratograma da Figura 19(d) do CAT foi encontrado por Pacewska *et al.* (1988) e Su *et al.* (2000). O difratograma encontrado por Chen *et al.* (2004) para o catalisador exaurido de FCC apresentou, além da faujasita, o quartzo, kaolinita e mullita, sendo os teores químicos similares aos encontrados neste estudo (Tabela 19).

O carvão é geralmente descrito como uma forma amorfa de grafite com estrutura randômica de placas gráficas. Por esta razão não apresenta cristalinidade sensível à técnica de difração.

Como pode ser observado nos difratogramas das amostras de xisto XC Figura 19 (a) e XR 19 (b) não ocorreram mudanças significantes na fração inorgânica após a retortagem do xisto, visto que foram identificados basicamente os mesmos minerais tanto nas amostras de XC quanto XR, com destaque à maior intensidade dos picos principais do quartzo em $20,93$ e $26,7$ θ , nas duas amostras, quando comparados com as outras reflexões, confirmando a quantidade considerável de sílica nas amostras de xisto. O difratograma do XRP (Figura 19 (c)) apresentou-se basicamente igual ao do XR.

4.2.5 Análise Química dos Adsorventes

Os teores químicos apresentados sob a forma de óxidos (%) da Tabela 19, obtidos por Fluorescência de Raios – X indicam que as amostras de xisto são formadas basicamente por quartzo ($\text{SiO}_2 \sim 53,49\text{-}57,35\%$), alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 10,34\text{-}11,48\%$), óxidos de ferro, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, sódio, titânio e fósforo ($\sim 0,23$ a $7,27\%$) e alguns metais associados ao mineral em baixos teores. O CAT mostrou-se basicamente composto por silício e alumínio na proporção de $55,21$ e $39,95\%$ respectivamente, e pequenas quantidade de óxidos de ferro, enxofre, cálcio sódio e titânio ($0,05$ a $0,82\%$), além de metais associados em menores teores.

Na Tabela 19 observa-se que a perda ao fogo, que remete principalmente ao material orgânico e carbonatos, atingiu 14,84% para o Xisto Retortado, 16,99% para o XRP, indicativo da presença ainda possível da pirólise incompleta dos pneus, 21,26% para o XC, material que ainda contém todo o querogênio associado ao mineral. No caso do CAT a perda a fogo foi de 3,12%, indicando, provavelmente, coque do processo de Craqueamento Catalítico. A perda ao fogo do CAP2 confirma a excelente qualidade da matriz adsorvedora de carbono, 97,58% do material.

Os espectros das análises por energia dispersiva (EDS), Figura 20, foram obtidos com análise pontual nas micrografias obtidas pelo MEV (Figura 21, item 4.2.6).

Os resultados do EDS confirmaram a maior presença de compostos contendo os elementos oxigênio (39,2 a 46,6%), silício (32,7 a 28,0%) e alumínio (8,5 a 9,8%), componentes da estrutura dos aluminossilicatos, além de potássio (1,9 a 2,8%), enxofre (1,3 a 2,0%), ferro (2,8 a 3,3%), carbono (0,7 a 2,2%), e outros em menor proporção presentes nos constituintes minerais do xisto, conforme indicado nos difratogramas de raios X. Os resultados com o xisto estão de acordo com os encontrados por Pimentel *et al.* (2005).

A análise de EDS do catalisador (espectro da Figura 20 (d)) contraria um pouco a análise por difração de raios-X, que apontou a presença de carbono e/ou carbonatos, pela Perda ao Fogo (3,12%), e alguns óxidos como os de ferro, enxofre e outros, além de alguns metais associados ao CAT como lantânio (1,82%), selênio (0,36%) e níquel (0,22%). Os resultados da Figura 20 também são destoantes dos alcançados por Baptista (2005) e Kahlow (2007) em relação ao carbono, pois nestes estudos foram encontrados 16,46% e 21,0%, respectivamente, ao passo que no presente estudo não foi determinado carbono algum na análise EDS. Isto pode indicar, por exemplo, que o CAT utilizado neste estudo possa estar menos exaurido ou contaminado por hidrocarbonetos que aqueles referenciados neste parágrafo.

Outra hipótese da discordância dos resultados verificados nas análises de EDS e DRX para o CAT é o fato do EDS analisar apenas uma região específica do material fornecendo um resultado apenas local. Há possibilidade dos metais estarem distribuídos em regiões específicas no catalisador, conforme apontou Baptista (2005). Os demais elementos químicos (oxigênio, alumínio e silício) estão de acordo com a estrutura da Faujasita e estão conformes os estudos aqui mencionados para este adsorvente.

A análise do CAP2 por EDS mostrou a grande pureza do carbono (100%) e que está de acordo com as análises por Difração de raios-X e a morfologia geral das micrografias (item 4.2.6).

Tabela 19: Resultados das análises realizadas nas amostras de xisto, CAT e CAP2 usando Fluorescência de Raios – X.

| Teores químicos (%) | Referência | | | | | | | Amostras Analisadas | | | | |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | (g) | XC | XR | XRP | CAT | CAP2 |
| SiO ₂ | 54,54 | 56,10 | 55,60 | 51,94 | 65,00 | 27,50 | 50,10 | 50,60 | 55,30 | 53,49 | 55,21 | 0,27 |
| Al ₂ O ₃ | 12,14 | 13,90 | 11,40 | 16,90 | 17,90 | 4,80 | 38,50 | 10,34 | 11,48 | 11,02 | 39,95 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 8,30 | 6,40 | 8,60 | 6,05 | 8,80 | 2,20 | 1,37 | 6,48 | 7,27 | 7,09 | 0,72 | 0,09 |
| SO ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 4,90 | 4,40 | 4,56 | 0,06 | - |
| K ₂ O | 1,97 | 2,90 | 2,00 | 1,97 | 1,80 | - | - | 1,97 | 2,30 | 2,29 | - | 0,62 |
| CaO | 1,54 | 2,60 | 3,50 | 0,08 | 2,70 | 58,30 | - | 1,66 | 1,40 | 1,32 | 0,05 | 0,65 |
| MgO | 1,62 | 2,10 | 1,80 | 1,72 | 1,80 | 2,60 | 0,71 | 1,26 | 1,33 | 1,36 | - | - |
| Na ₂ O | 1,54 | 1,60 | 1,50 | 1,73 | 0,80 | 0,10 | - | 0,76 | 0,83 | 0,82 | 0,30 | - |
| TiO ₂ | 0,60 | 0,40 | 0,60 | 0,38 | 0,70 | 0,40 | - | 0,49 | 0,57 | 0,59 | 0,27 | 0,04 |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | 0,20 | 4,10 | - | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,82 | 0,47 |
| La | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,82 | - |
| Ce | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,36 | - |
| Ni | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,22 | - |
| PF | 14,70 | 14,00 | 14,40 | 20,10 | - | - | 1,20 | 21,26 | 14,84 | 16,99 | 3,12 | 97,58 |

- Valores não informados (referência de (a) - (g)) ou não encontrados (amostras analisadas)

(a): Pianaro *et al.* (2005) analisando o Xisto Retortado;

(b): Bigatão (2005) analisando o Xisto Retortado com Pneus;

(c): Padula (1968) apud. Pimentel *et al.* (2006) analisando o Xisto Retortado;

(d): Pimentel *et al.* (2006) analisando o Xisto Retortado;

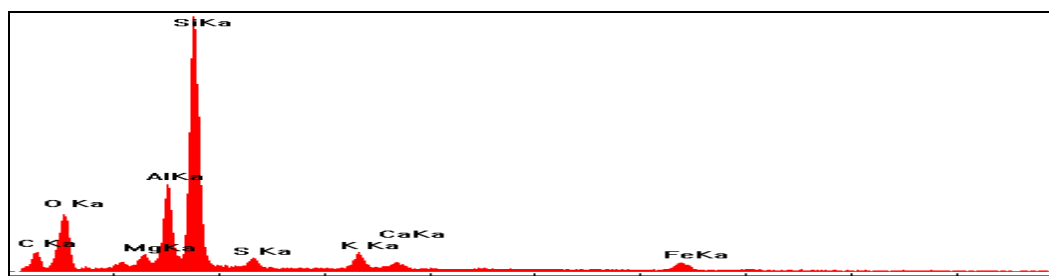
(e): Charlesworth (1986) analisando o Xisto Retortado americano da formação Randle Oil Shale;

(f): Shawabkeh (2004) analisando as cinzas do Xisto Retortado Jordânico;

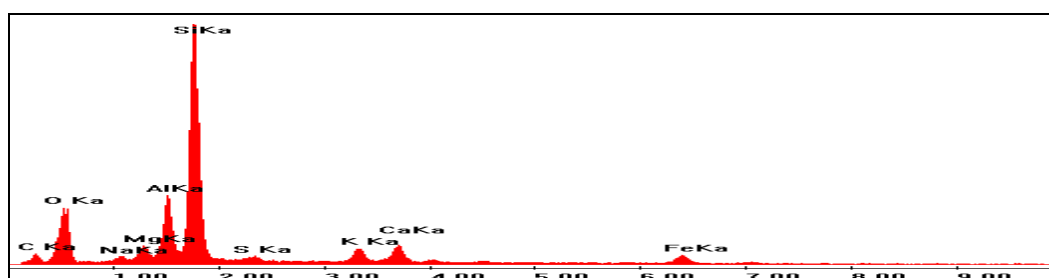
(g): Chen *et al.* (2004) analisando o catalisador exaurido de FCC da China, China Petroleum Corporation;

PF = Perda ao Fogo.

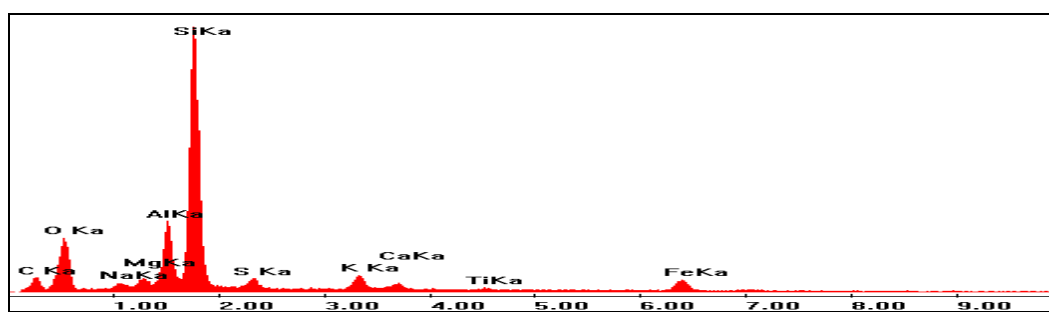
a) XC



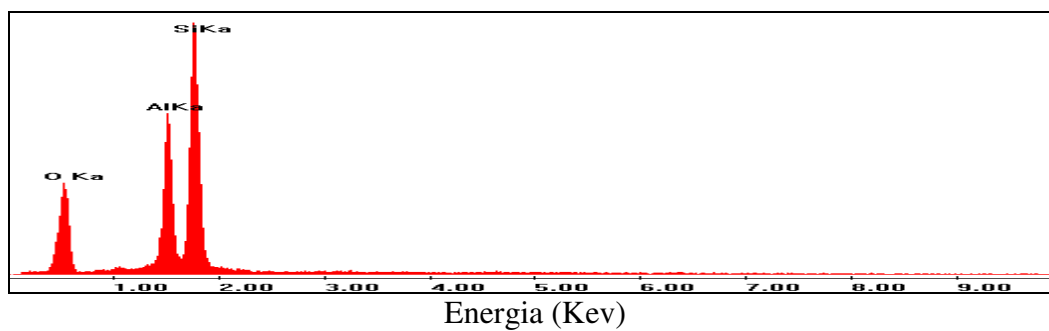
b) XR



c) XRP



d) CAT



e) CAP2

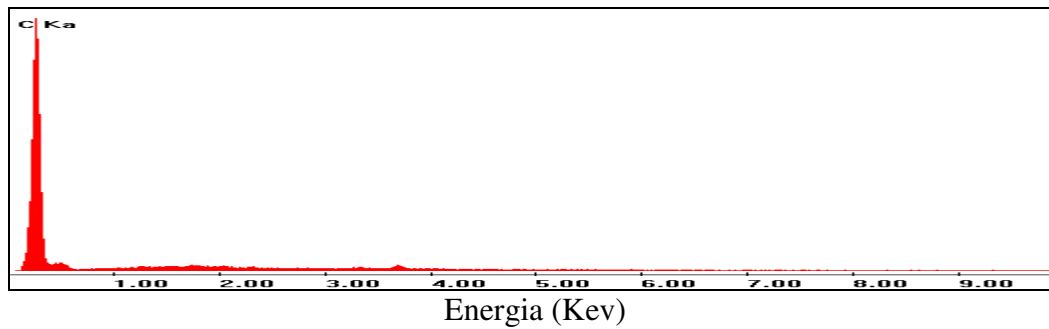


Figura 20: Espectros do EDS dos adsorventes: (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAT e (e) CAP2.

4.2.6 Análise Morfológica

As microfotografias das amostras utilizadas neste trabalho com duas ampliações estão apresentadas na Figura 21.

Geralmente é possível verificar em amostras de xisto formas cúbicas, características de Pirita (FeS_2) e placas lamelares características dos argilominerais provavelmente argilominerais de camada mista, como a Ilita, predominantes em xistos pirobetuminosos, conforme observado por Santos (1992) apud Pimentel *et al.* (2006).

É possível observar a mudança estrutural causada pelo processo de retortagem do xisto, sendo que o XR, Figura 21(d) e XRP, Figura 21(e), apresentam-se como grânulos menores e com um aspecto mais lamelar que o XC, Figuras 24(a) e (b). Isto mostra que o processo de retortagem promove modificações profundas na matriz mineral.

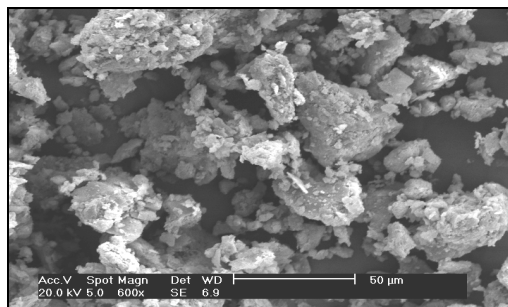
As micrografias do XRP, Figuras 21(e-f), mostram a presença de grânulos maiores que no XR devido possivelmente a não destruição do querogênio associado ao xisto pelo processo de retortagem e, por conseqüência, a não fragmentação do mineral ou ainda à dosagem de pneus.

Ao analisar a amostra de CAT, Figuras 21 (g-h) é possível observar grânulos de formatos esféricos e irregulares, sendo que na Figura 21(h) observa-se a irregularidade da superfície em maior detalhe. A morfologia do CAT está de acordo com os obtidos por El-Nafaty e Mann (2001), Rodrigues (2002), Baptista (2005) e Kahlow (2007).

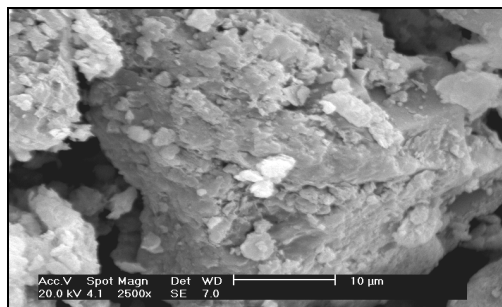
O CAP2 produziu micrografias características de carvões obtidos de casca de coco, Figuras 21(i-j), sendo possível observar materiais fibrosos, principalmente na Figura 21 (j).

Os resultados de MEV do xisto e suas estruturas morfológicas mostradas estão de acordo com os encontrados por Bigatão (2005), Oumam *et al.* (2003), Pimentel *et al.* (2006), Lambrecht (2007) e Kahlow (2007).

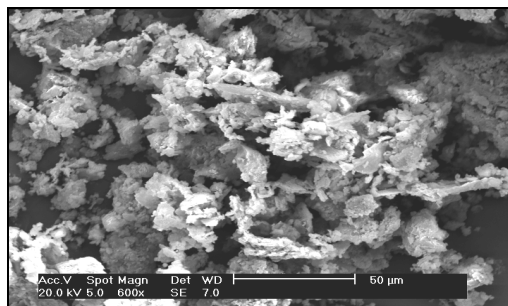
a) XC 600x



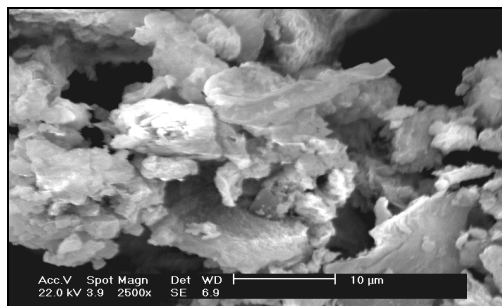
b) XC 2500x



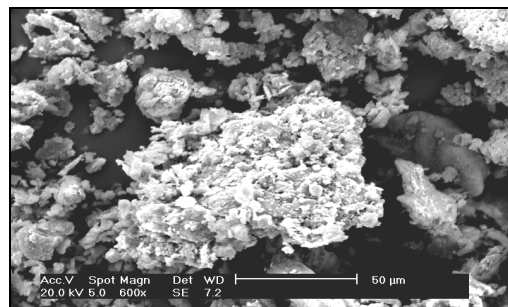
c) XR 600x



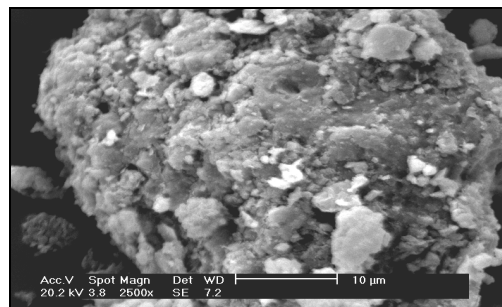
d) XR 2500x



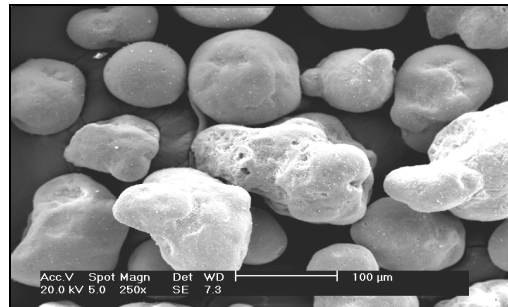
e) XRP 600x



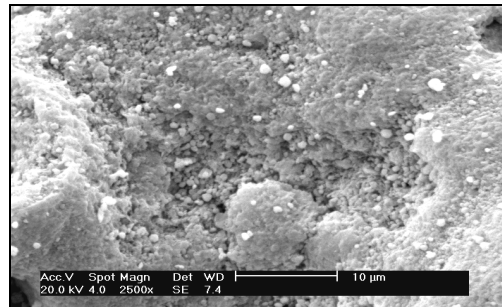
f) XRP 2500x



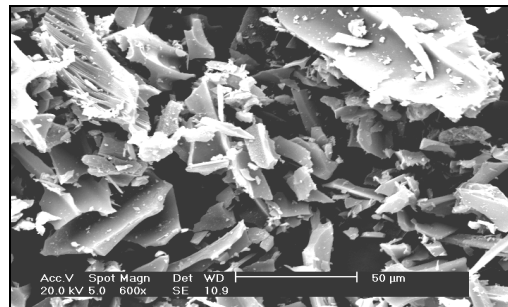
g) CAT 250x



h) CAT 2500x



i) CAP2 600x



j) CAP2 2500x

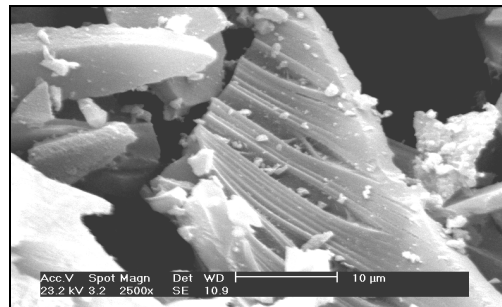


Figura 21: Microfotografias das amostras (a e b) XC, (c e d) XR, (e e f) XRP, (g e h) CAT e (i e j) CAP com diferentes magnificações.

4.2.7 Classificação de Resíduo – ABNT NBR 10004/2004

Os resultados dos ensaios de classificação do xisto são apresentados na Tabela 20, além dos limites máximos admitidos pela norma ABNT NBR 10004/2004 no solubilizado e no lixiviado.

As amostras analisadas apresentaram no material lixiviado (Tabela 21) teores das substâncias pesquisadas inferiores aos estabelecidos em norma, o que possibilita classificá-las em materiais *não perigosos*. Isto pode significar que os metais presentes nestes resíduos estão bem estabilizados por sua matriz mineral ou adsorvidos quimicamente, impossibilitando a lixiviação nas condições do teste. Vale salientar que o XR, XR2 e XRP após o processo de pirólise (~500°C) são resfriados na retorta com água de processo e o CAT além de ter coque aderido é uma zeólita que possui sítios trocáveis com alguns metais, contribuindo para a sua estabilização.

Rodrigues (2002) realizou um ensaio de lixiviação e solubilização no catalisador exaurido de FCC por métodos semelhantes aos empregados neste estudo (UNE 80-225, 1993). Neste ensaio, o autor supracitado verificou que as pozolanas obtidas com o catalisador exaurido para fabricação de cimento não apresentavam riscos em uma possível aplicação industrial.

Uma alternativa aos ensaios padronizados de lixiviação do xisto em laboratório ou para os xistos retortados em geral que tem sido utilizada é a construção de colunas de lixiviação (Porto Alegre, 2005). As colunas têm sido montadas de acordo com o enfoque de cada autor, e os resultados não são reportados de maneira uniforme, o que acaba dificultando a comparação entre eles (Shirav e Robl, 1993, apud Porto Alegre, 2005).

Zamberlan (1980) apud Porto Alegre (2005) objetivando avaliar o efeito da cobertura do xisto retortado que é realizado em mina, realizou experimentos com o xisto retortado da Formação Irati e observou que a lixiviação é muito intensa no xisto retortado exposto ao intemperismo. Em ensaios laboratoriais padronizados conforme a norma ABNT foram encontrados os teores relacionados a seguir: cálcio ($660,12 \text{ mg.L}^{-1}$), magnésio ($332,53 \text{ mg.L}^{-1}$), ferro ($2,63 \text{ mg.L}^{-1}$) e sulfato ($2.500,00 \text{ mg.L}^{-1}$), certa quantidade de metais pesados em níveis de traço (níquel = $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, chumbo = $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$), além de pequena quantidade de fenóis ($0,002 \text{ mg.L}^{-1}$).

Tabela 20: Classificação de Resíduo: Resultados analíticos para as amostras de xisto

| Parâmetros | LML ($mg.L^{-1}$) | Amostras de xisto ($mg.L^{-1}$) | | | | | |
|--------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| | | XC | XR | XR2 | XRP | CAT | |
| Lixiviado | Arsênio | 1,0 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 |
| | Bário | 70,0 | 1,30 | 1,24 | 0,91 | 0,75 | 1,32 |
| | Cádmio | 0,5 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 |
| | Chumbo | 1,0 | <0,03 | 0,06 | <0,03 | <0,03 | 0,07 |
| | Cromo total | 5,0 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 |
| | Mercúrio | 0,1 | <0,0005 | 0,0006 | 0,0006 | <0,0005 | <0,0005 |
| | Selênio | 1,0 | <0,09 | <0,09 | <0,09 | <0,09 | <0,09 |
| Solubilizado | Alumínio | 0,2 | <u>0,42</u> | <u>0,40</u> | <u>0,40</u> | <u>0,28</u> | <u>0,46</u> |
| | Arsênio | 0,01 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,005 |
| | Bário | 0,7 | 0,17 | 0,08 | 0,1 | <0,005 | <0,005 |
| | Cádmio | 0,005 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 |
| | Chumbo | 0,01 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| | Cloreto | 250,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 18,0 | 28,0 |
| | Cobre | 2,0 | 0,005 | <0,003 | 0,006 | <0,003 | 0,003 |
| | Cromo total | 0,05 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| | Fenóis | 0,010 | <u>0,024</u> | <u>0,022</u> | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| | Ferro total | 0,03 | <u>0,061</u> | 0,012 | 0,021 | <0,005 | 0,020 |
| | Manganês | 0,10 | 0,06 | <u>0,62</u> | <u>1,24</u> | <u>0,63</u> | <0,002 |
| | Mercúrio | 0,001 | <0,0005 | <0,0005 | <0,0005 | <0,0005 | <0,0005 |
| | Selênio | 0,01 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| | Sódio | 200,0 | 16,8 | 17,0 | 28,2 | 13,3 | 2,47 |
| | Sulfato | 250,0 | <100 | 153,0 | <u>383,0</u> | 165,0 | <100,0 |
| Zinco | 5,0 | <0,006 | <0,006 | <0,006 | <0,006 | <0,006 | |

LML = Limite Máximo do Lixiviado ($mg.L^{-1}$), anexo F da norma ABNT NBR 10004/2004.LMS = Limite Máximo do Solubilizado ($mg.L^{-1}$), anexo G da norma ABNT NBR 10004/2004.

Os ensaios de solubilização listados na Tabela 20 mostram que alguns resíduos, em solução aquosa e nas condições do teste, apresentaram teores superiores aos estabelecidos para o solubilizado das amostras associadas. Estes resultados já eram esperados tendo em vista relatos da presença de tais compostos nos solubilizados e/ou lixiviados tal como apontou

um estudo norte americano sobre o assunto (United States, 1980) e Zamberlan (1980) apud Porto Alegre (1995) respectivamente.

As amostras que apresentaram teores nos solubilizados superiores aos estabelecidos em norma foram:

- Alumínio: todos: XC, XR, XR2, XRP e CAT;
- Fenóis: XC e XR;
- Manganês: XR, XR2 e XRP;
- Sulfato: XR2.

Os resultados obtidos com os ensaios de lixiviação e solubilização possibilitaram classificar todas as amostras de xisto e CAT em RESÍDUO CLASSE II A - Não Perigoso e Não Inerte. O termo *Não Perigoso* é devido a não presença de metais no lixiviado. O termo *Não Inerte* é devido à presença no solubilizado de alguns compostos cujos valores estão acima dos estabelecidos na já citada norma.

O subproduto industrial só pode ser utilizado como matéria-prima em outro processo industrial caso apresente nos extratos lixiviado e solubilizado valores inferiores aos estabelecidos em norma (ABNT NBR 10004/2004). Isto em princípio inviabilizaria a utilização destes materiais como matérias-primas em sistemas adsorvedores no tratamento de efluentes industriais, entretanto, é preciso levar em consideração que o destino dos efluentes industriais são os corpos receptores e de acordo com o CONAMA 357 (2005) podem suportar estes elementos presentes em níveis acima da norma para o solubilizado.

4.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os resultados dos ensaios de adsorção em bateladas foram utilizados para verificar a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich por meio das isotermas de adsorção. Tais modelos são os mais utilizados quando se estuda o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido (Ruthven, 1984 e Sleiko, 1985). No caso dos efluentes industriais, também foi informada a porcentagem de remoção conseguida em cada ensaio, uma vez que as constantes de adsorção foram muito baixas, como poderá ser visto mais adiante. O procedimento tem o objetivo mostrar que, apesar de baixas as capacidades máximas de adsorção obtidas, tais adsorventes tem potencialidade de uso no tratamento de efluentes.

A descrição dos ensaios de adsorção em bateladas foi apresentada no Capítulo 3, item 3.5. As equações dos modelos de Langmuir e Freundlich já foram descritas no Capítulo 2, item 2.2.1.2, referentes às Equações 1 e 2 respectivamente. Os parâmetros de adsorção foram

obtidos através do método dos Mínimos Quadrados Não Linear, utilizando o algoritmo *trust-region* e *robust bisquare*, para os ajustes aos dados experimentais.

Os resultados são apresentados iniciando-se pelos estudos do processo de adsorção envolvendo os efluentes sintéticos corantes azul de metileno, azul reativo 5G e fenol em xisto, CAT e carvão ativado em pó.

Nos estudos de adsorção envolvendo o efluente sintético fenol, também será apresentado um estudo termodinâmico, com a utilização de duas diferentes temperaturas. Posteriormente serão apresentados os resultados envolvendo o processo de adsorção com o efluente industrial Fenólico e Petroquímico (parâmetros fenóis totais e COT) em xisto, CAT e CAP2.

A modelagem matemática do processo de adsorção via modelo HSDM depende dos parâmetros de adsorção obtidos pelas isotermas. Neste trabalho foram escolhidos os parâmetros de Freundlich para este procedimento, pois são os mais utilizados quando se tem materiais com superfície heterogênea, como é o caso do xisto.

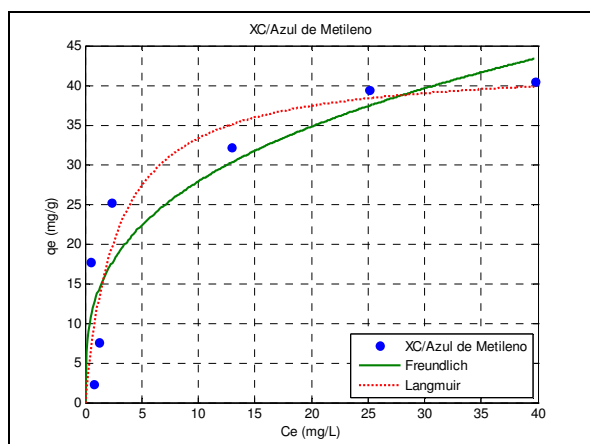
4.3.1 Ensaios em Batelada com o Efluente Sintético

Os dados de equilíbrio obtidos com os ensaios de adsorção em batelada com o efluente sintético em xisto e carvão ativado em pó (CAP1) possibilitaram a construção das isotermas de adsorção e a determinação dos parâmetros de Langmuir e Freundlich. As isotermas de adsorção para os corantes azul de metileno e azul reativo 5G são apresentadas nas Figuras 22 e 23, respectivamente. As constantes de adsorção são mostradas na Tabela 21. Não foram realizados ensaios de adsorção em CAT e CAP2 para os dois corantes e em XC para o corante azul reativo 5G.

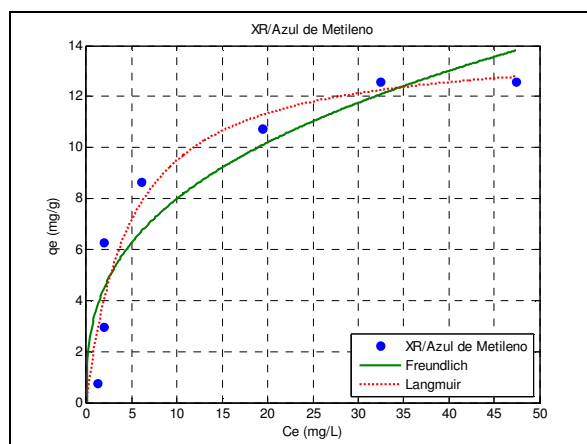
Observa-se que os dados de adsorção se adequaram bem aos modelos de Langmuir e de Freundlich, evidenciados pelos ajustes obtidos e indicados nas Figuras 22 e 23 e os parâmetros de correlação, R^2 , da Tabela 21.

Observa-se que as isotermas de adsorção dos corantes em xisto e CAP1 podem ser classificadas como favorável segundo Weber e Chakravorti (1974), conforme discutido no Capítulo 2, item 2.2.1.1, Figura 2. A isoterma do azul de metileno em CAP1, na Figura 22(d), segundo o mesmo critério de classificação, assume a quase linearidade, indicando que quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção ocorrida.

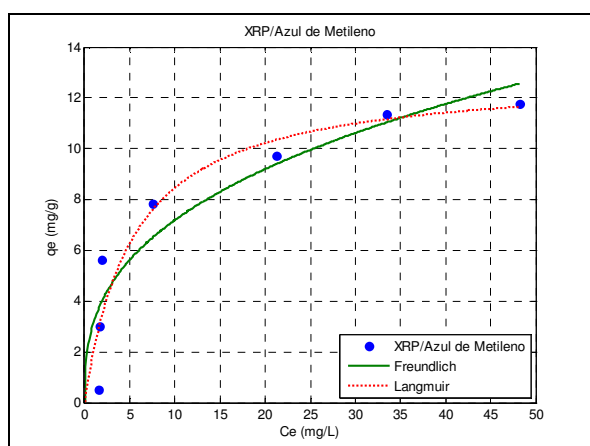
a) XC



b) XR



c) XRP



d) CAP 1

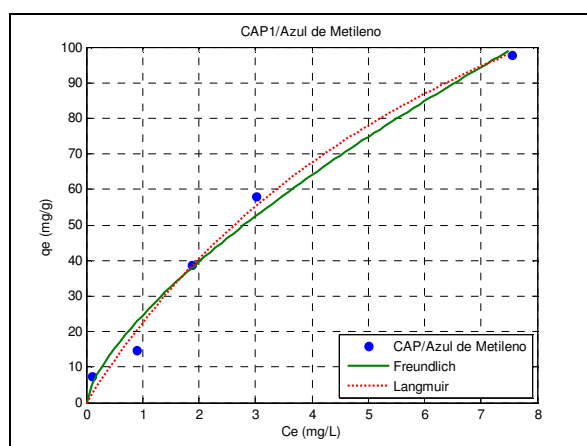


Figura 22: Ajuste dos dados de equilíbrio para o efluente sintético azul de metileno em: (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAP1.

As isotermas de adsorção do corante azul de metileno em XC, XR, XRP, Figuras 22 (a), (b) e (c) e as isotermas de adsorção do corante azul reativo 5G em todos os adsorventes considerados, Figura 23, mostram que o aumento da concentração do adsorvente não implica necessariamente no aumento proporcional na adsorção, entretanto indica que mesmo em baixas concentrações do adsorvente, o processo de adsorção pode ser verificado.

Os resultados dos parâmetros de adsorção da Tabela 21 mostram que o CAP1 apresentou a maior capacidade de adsorção que as amostras de xisto, provavelmente devido a sua grande área superficial, conforme pôde ser verificado na análise de porosidade e área superficial, item 4.2.2. Para as amostras de xisto, o XC apresentou a maior capacidade de adsorção do corante azul de metileno ($q_m = 42,66 \text{ mg.g}^{-1}$). Na adsorção do corante azul

reativo, o XR ($q_m = 2,52 \text{ mg.g}^{-1}$) apresentou maior resultado que o XRP ($q_m = 1,60 \text{ mg.g}^{-1}$).

De acordo com as considerações realizadas a cerca da composição geológica do xisto, item 2.5.3.1, e os resultados de difração de Raios – X, o xisto pode ser considerado um argilomineral e devido a isto, de forma geral, quando hidratado, pode expandir sua estrutura, aumentando o seu espaçamento basal. Nestas condições, os cátions interlamelares são susceptíveis de serem trocados por outros cátions e o espaçamento entre as camadas varia de acordo com natureza do cátion interlamelar ou de outras moléculas (Caovilla *et al.*, 2006). Tendo em vista que o azul de metileno apresenta carácter catiônico, alguns cátions presentes na estrutura do xisto podem ser trocados por moléculas deste corante.

Observou-se que a amostra de XC, xisto sem o processo de retortagem e por isso um argilomineral estruturalmente intacto, apresentou uma capacidade de adsorção de cerca de 3 a 4 vezes superior a do XR e XRP (Tabela 21). Tais amostras sofreram o processo de retortagem e provavelmente perderam parte da acessibilidade à troca de cátions, resultados corroborados por Caovilla *et al.* (2006).

De acordo com Abu-El-Shar' *et al.* (1999) a adsorção do corante azul de metileno em xisto pirolizado, pode ser explicada pelo fato de haver cargas negativas na estrutura deste material, que atraem os íons positivos do corante, dando-se a adsorção. De fato, como mostrado na caracterização do xisto, o XR e XRP apresentam óxidos (O^-) que potencialmente atraem as moléculas positivas do corante azul de metileno, justificando assim sua adsorção.

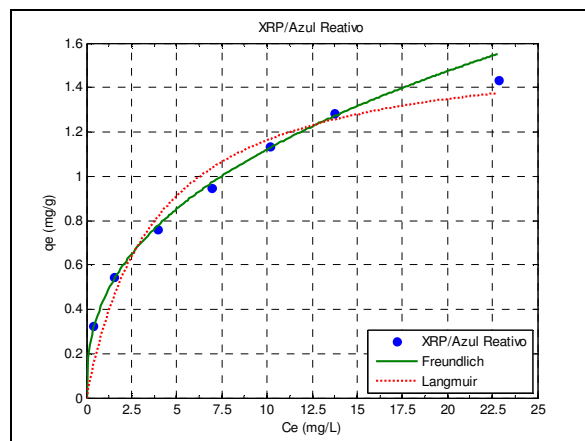
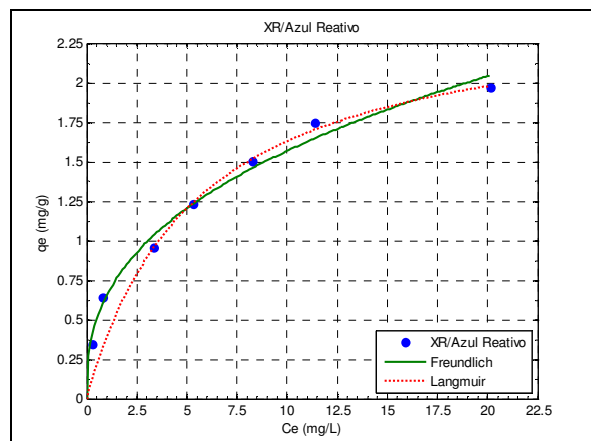
Os resultados de adsorção obtidos para o corante azul de metileno em xisto retortado, $q_m = 14,08 \text{ mg.g}^{-1}$ observado na Tabela 22, diferem dos encontrados em literatura (Abu-El-Shar' *et al.*, 1999 com $K = 449,9 \text{ mg.g}^{-1}$, Stachiw *et al.*, 2006 com $q_m = 196,1 \text{ mg.g}^{-1}$ e Stachiw *et al.*, 2007 com $K = 5,8 \text{ mg.g}^{-1}$). Considerando Stachiw *et al.* (2006) e o trabalho atual, a diferença de valores encontrados deve-se principalmente ao método de ajuste para o cálculo da constante de Langmuir, que se mostra mais confiável por métodos não lineares (item 2.2.1.3), podendo citar também a diferença do intervalo de concentração estudada.

Abu-El-Shar' *et al.* (1999), conforme indicado na Tabela 22, verificaram a retenção de 449,9 mg de corante azul de metileno por grama de xisto retortado (avaliado pelo parâmetro de Freundlich). Tais resultados são excepcionais, e isto deve estar relacionado às

características da amostra e também aos tratamentos realizados antes dos ensaios de adsorção. Este resultado ficou bem acima do encontrado para o xisto (3,56 a 13,31 $mg.g^{-1}$).

a) XR

b) XRP



c) CAPI

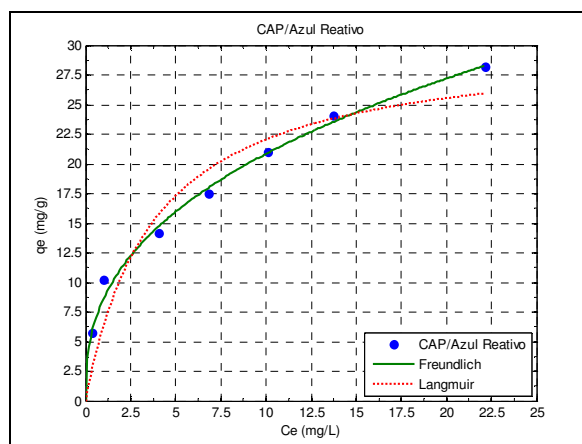


Figura 23: Ajuste dos dados de equilíbrio para o efluente sintético azul reativo em: (a) XR, (b) XRP e (c) CAPI

Tabela 21: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função dos efluentes sintéticos azul de metileno e azul reativo 5G.

| Tipo do Efluente | Adsorvente | Parâmetros de adsorção | | | | | |
|------------------|------------|------------------------|------|-------|-----------------|------|-------|
| | | Langmuir | | | Freundlich | | |
| | | $q_m (mg.g^{-1})$ | b | R^2 | $K (mg.g^{-1})$ | n | R^2 |
| Azul de metileno | XC | 42,66 | 0,37 | 0,85 | 13,31 | 0,32 | 0,79 |
| | XR | 14,08 | 0,21 | 0,92 | 3,56 | 0,35 | 0,80 |
| | XRP | 12,94 | 0,19 | 0,97 | 3,18 | 0,36 | 0,83 |
| | CAPI | 203,40 | 0,12 | 0,99 | 24,56 | 0,69 | 0,98 |
| Azul reativo | XR | 2,52 | 0,18 | 0,98 | 0,65 | 0,38 | 0,98 |
| | XRP | 1,60 | 0,26 | 0,96 | 0,45 | 0,39 | 0,99 |
| | CAPI | 30,38 | 0,27 | 0,93 | 8,61 | 0,38 | 0,99 |

Tabela 22: Comparativo de ensaios de adsorção do corante azul de metileno em Xisto Retortado.

| Referências | Parâmetros de Adsorção | |
|------------------------------|------------------------|--------------------|
| | Langmuir (q_m) | Freundlich (K) |
| Este trabalho | 14,08 | 3,56 |
| Abu-El-Shar'r (1999) | ND | 449,9 |
| Stachiw <i>et al.</i> (2006) | 196,1 | 2,1 |
| Stachiw <i>et al.</i> (2007) | ND | 5,8 |

Os resultados de adsorção com o corante azul reativo 5G indicam que os adsorventes de xisto e o próprio CAP1 possuem pouca afinidade quando comparado aos resultados obtidos com o corante azul de metileno, sendo que o XC não apresentou adsorção alguma para este corante e não foi mostrado na Tabela 21. Isto sugere, conforme apontado por Lambrecht *et al.* (2006), que o tamanho molecular ou impedimento estérico do corante azul reativo 5G governe o processo de adsorção em xisto retortado e carvão ativado em pó. De acordo com Dakyky e Nemcova (1999), em geral, existe certa associação dos corantes à solução aquosa, influenciando também o processo de adsorção. Parece coerente associar a baixa adsorção tanto de xisto quanto CAP1 a estes dois fatores.

A isoterma de adsorção apresentada na Figura 23(a) é semelhante à de Lambrecht (2007), que estudou uma maior variação das concentrações iniciais do corante em xisto retortado. Para a faixa de concentração estudada pelo referido autor (abaixo de 50 mg.L^{-1}), a capacidade máxima de adsorção, pelo modelo de Freundlich, foi igual a $0,62 \text{ mg.L}^{-1}$, muito próximo do encontrado aqui $0,65 \text{ mg.L}^{-1}$.

As constantes b e n de Langmuir e Freundlich, respectivamente, encontradas para o estudo da adsorção de corantes em xisto e CAP1 foram baixas. A constante de Langmuir revela a energia de adsorção. A constante n , segundo Cheremisinoff e Ellerbusch (1978) indica a intensidade da adsorção, sendo que alto valor de n , associado a um alto valor de K indica alta adsorção. Valores de n baixos indicam alta adsorção apenas se a solução contendo o adsorvato de interesse for concentrada.

4.3.2 Ensaios em Bateladas com o Efluente Sintético Fenol e Estudo Termodinâmico

Os dados de equilíbrio obtidos com os ensaios de adsorção em batelada com o efluente sintético fenol em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó possibilitaram a

construção das isotermas de adsorção e a determinação dos parâmetros de Langmuir e Freundlich. Os ensaios conduzidos a duas diferentes temperaturas, possibilitaram os cálculos termodinâmicos do processo de adsorção a 20 e 40°C.

No Capítulo 3, Tabela 10, foi colocado no rol de análises um frasco *erlenmeyer* (Frasco 0) para verificar a possível liberação do fenol na solução. Os resultados mostraram que não houve liberação, nas condições analíticas adotadas. Tais resultados não podem ser estendidos a uma análise de lixiviação, tal como foi descrita no item 4.2.7., justamente pelos procedimentos adotados na referida análise, que revelou que as amostras de XC e XR apresentaram lixiviação de fenóis (Tabela 20) mostrada no item 4.2.7.

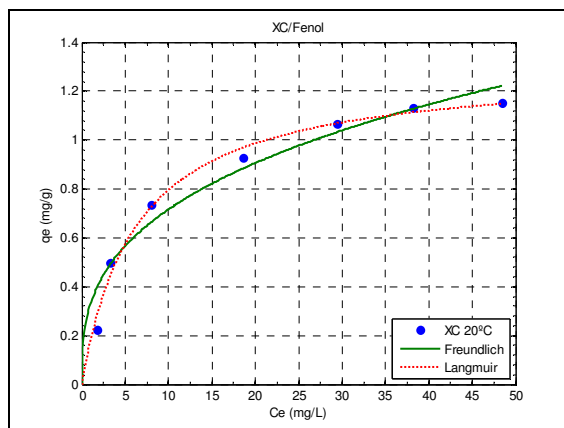
A cerca dos estudos termodinâmicos, as isotermas de adsorção obtidas para o fenol e os ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentadas nas Figuras 24 a 26. As constantes de adsorção são mostradas na Tabela 23 e os parâmetros termodinâmicos estão na Tabela 24. Na Tabela 25 estão algumas referências de trabalhos que utilizaram o xisto como adsorvente de fenol.

As interpretações do efeito da temperatura no processo de adsorção foram realizadas tendo como base as informações dos parâmetros de adsorção, tais como constantes de adsorção de Langmuir, formato das curvas de adsorção e parâmetros termodinâmicos, calculados através das Equações 48 a 52, mostrados no Capítulo 2, item 2.3.

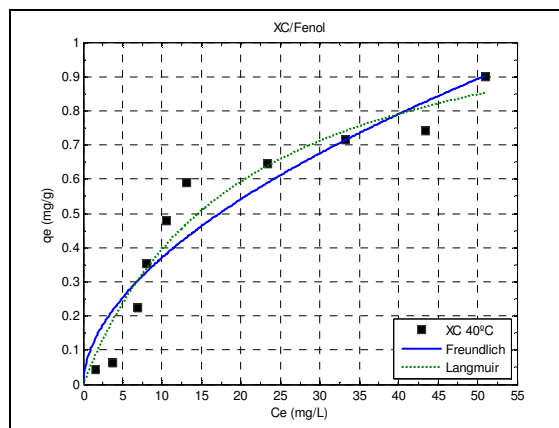
De modo geral, conforme podem ser vistos na Tabela 23, os dados da adsorção de fenol em xisto, CAT e CAP2 se ajustaram bem aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, com exceção ao XRP estudado a 20°C, devido ao formato da isoterma obtida (Figuras 25 (a) e (c)). Para este caso, a monocamada formada, ou em formação, parece se desfazer em altas concentrações de fenóis, prejudicando a correlação dos dados (R^2).

De acordo com alguns estudos da literatura, além das constantes de adsorção de Langmuir, deve-se levar em consideração também o formato apresentado pelas isotermas de adsorção dos adsorventes (Darwish *et al.*, 1996; Al-Asheh *et al.*, 2004). Por isso, as interpretações termodinâmicas foram realizadas fazendo-se estas considerações. As constantes de Freundlich não foram utilizadas nas interpretações termodinâmicas, uma vez que não foram utilizadas na determinação destas constantes (item 2.3).

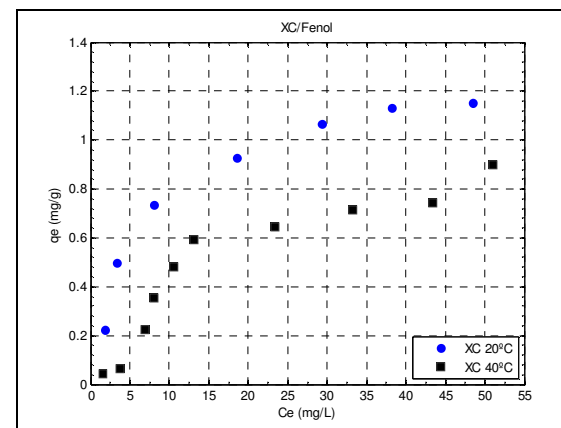
(a) XC 20°C



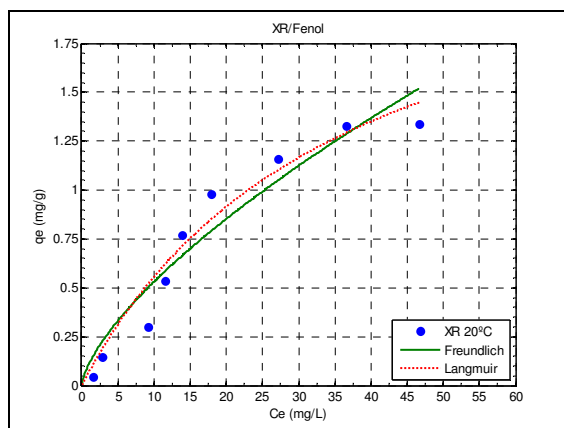
(b) XC 40°C



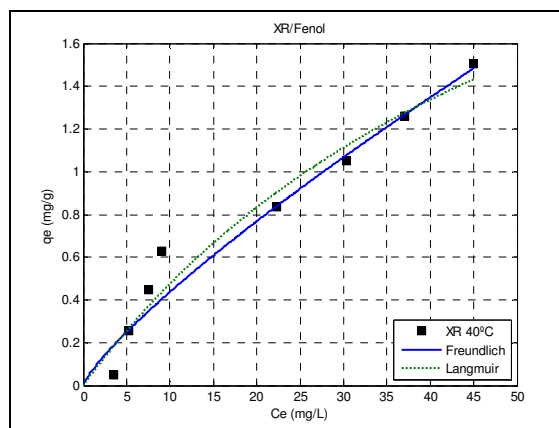
(c) XC 20 e 40°C



(d) XR 20°C



(e) XR 40°C



(f) XR 20 e 40°C

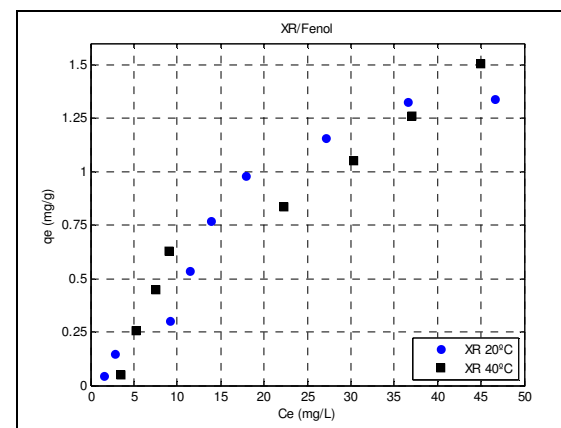
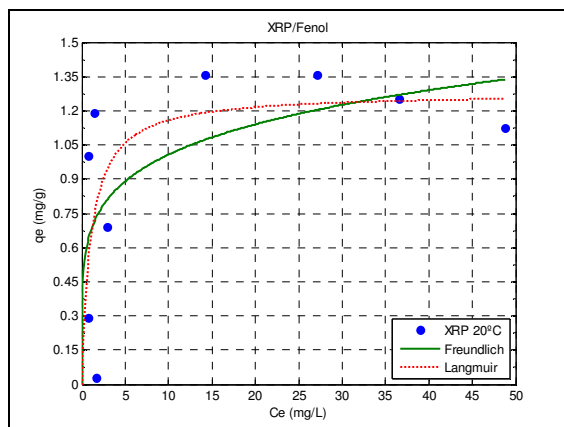
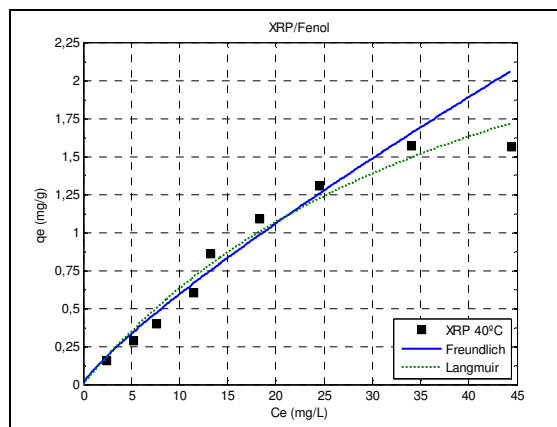


Figura 24: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente sintético fenol em: (a) XC 20°C; (b) XC 40°C; (c) XC 20 e 40°C; (d) XR 20°C; (e) XR 40°C e (f) XR 20 e 40°C.

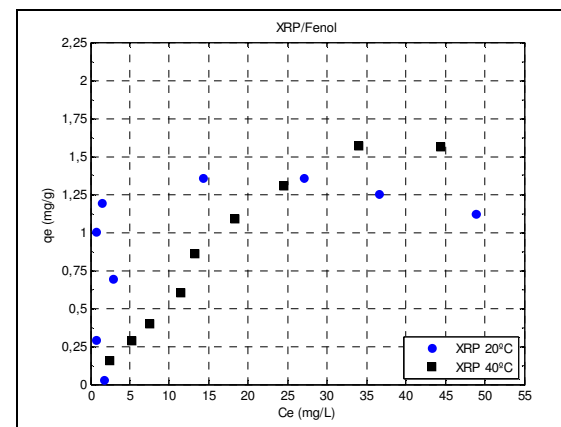
a) XRP 20°C



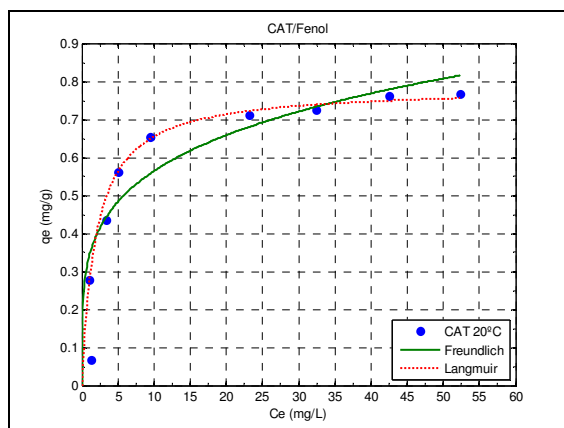
b) XRP 40°C



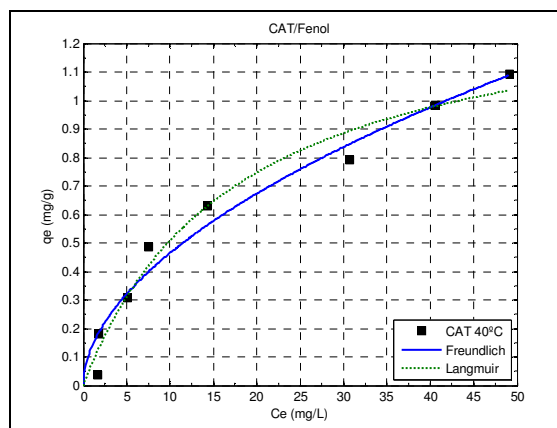
c) XRP 20 e 40°C



d) CAT 20°C



e) CAT 40°C



f) CAT 20 e 40°C

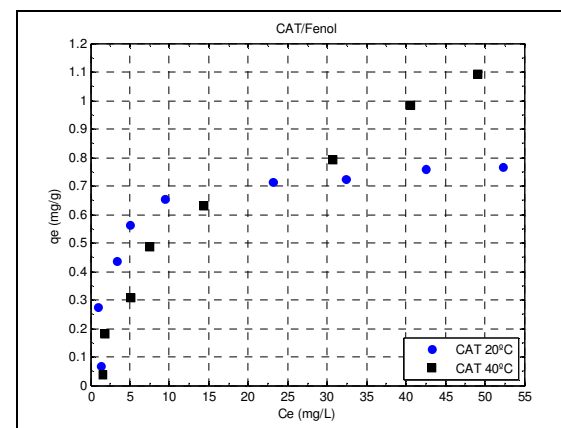
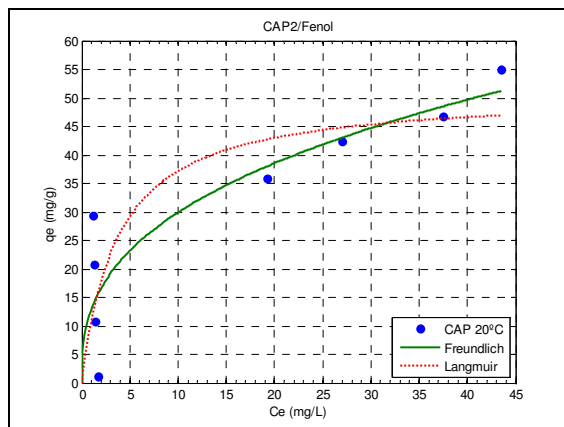
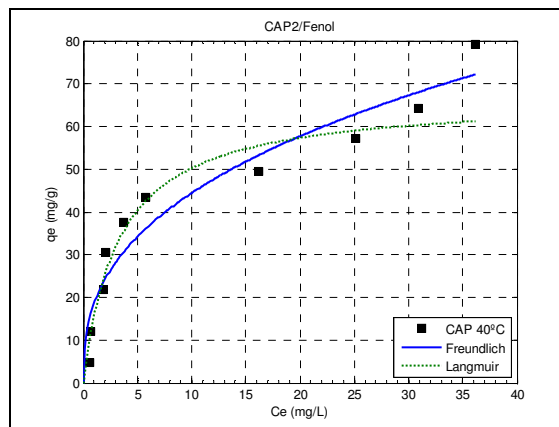


Figura 25: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente sintético fenol em: (a) XRP 20°C; (b) XRP 40°C; (c) XRP 20 e 40°C; (d) CAT 20°C; (e) CAT 40°C e (f) CAT 20 e 40°C.

a) CAP2 20°C



b) CAP2 40°C



c) CAP2 20 e 40°C

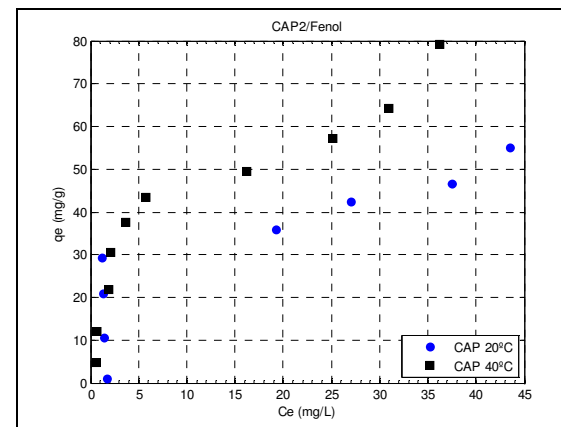


Figura 26: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente sintético fenol em: (a) CAP 20°C; (b) CAP 40°C e (c) CAP 20 e 40°C

Tabela 23: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função da temperatura (20 e 40°C) para o efluente sintético fenol

| Adsorvente | Temperatura (°C) | Parâmetros de adsorção | | | | | |
|------------|------------------|------------------------|------|-------|-----------------|------|-------|
| | | Langmuir | | | Freundlich | | |
| | | $q_m (mg.g^{-1})$ | b | R^2 | $K (mg.g^{-1})$ | n | R^2 |
| XC | 20 | 1,30 | 0,05 | 0,99 | 0,33 | 0,34 | 0,94 |
| | 40 | 0,91 | 0,16 | 0,94 | 0,11 | 0,55 | 0,88 |
| XR | 20 | 2,60 | 0,03 | 0,95 | 0,11 | 0,68 | 0,90 |
| | 40 | 3,37 | 0,02 | 0,96 | 0,07 | 0,81 | 0,97 |
| XRP | 20 | 1,28 | 0,96 | 0,48 | 0,67 | 0,18 | 0,27 |
| | 40 | 3,44 | 0,02 | 0,97 | 0,09 | 0,83 | 0,96 |
| CAT | 20 | 0,78 | 0,51 | 0,98 | 0,34 | 0,22 | 0,86 |
| | 40 | 1,41 | 0,06 | 0,98 | 0,13 | 0,54 | 0,96 |
| CAP2 | 20 | 50,98 | 0,27 | 0,75 | 12,88 | 0,37 | 0,70 |
| | 40 | 66,78 | 0,30 | 0,96 | 18,61 | 0,38 | 0,91 |

Tabela 24: Parâmetros termodinâmicos para os ensaios de fenol realizados em temperaturas de 20 e 40°C.

| Adsorventes | $\Delta G^\circ (kJ.mol^{-1})$ | | $\Delta H^\circ (kJ.mol^{-1})$ | $\Delta S^\circ (J.mol^{-1})$ |
|-------------|--------------------------------|--------|--------------------------------|-------------------------------|
| | T = 20°C | T=40°C | | |
| XC | 7,30 | 4,80 | -43,91 | -165,11 |
| XR | 8,80 | 10,77 | 20,00 | 33,73 |
| XRP | 0,10 | 9,82 | 142,32 | 454,12 |
| CAT | 1,66 | 7,50 | 84,07 | 262,82 |
| CAP2 | 2,90 | 3,41 | 4,67 | 5,00 |

Na adsorção, normalmente considerada um processo exotérmico (Russel, 1994 e Castellan, 1996), um aumento na temperatura do sistema adsorvato-adsorvente deveria resultar num decréscimo da capacidade de adsorção. Este comportamento foi verificado para o adsorvente XC, Figura 24(a-c), no qual o aumento da temperatura fez com que a capacidade de adsorção do material diminuísse de 1,30 para 0,91 $mg.g^{-1}$ (Tabela 23). Os adsorventes XR, XRP, CAT e CAP2 tiveram comportamento oposto ao XC, ou seja, no aumento da temperatura de 20 para 40°C a capacidade máxima de adsorção aumentou, indicando um caráter endotérmico. Isto pode ser atribuído a uma maior mobilidade dos adsorvatos junto à superfície dos adsorventes no aumento da temperatura, conjuntamente com à maior exposição dos grupos funcionais aos adsorvatos durante o processo de adsorção.

A adsorção de fenol em carvão ativado decorre principalmente através da ligação entre os elétrons π do anel aromático do fenol ligam-se ao sistema π das camadas gráficas do carvão. Essa interação ocorre paralelamente ao plano basal do carvão ativado em pó (Nevskaia *et al.*, 2004 e Moreno-Castilla, 2004).

Srivastava *et al.* (2006) citam que quando o processo de adsorção é controlado por processos difusivos a capacidade de adsorção tende a aumentar com o aumento da temperatura, pois trata-se de um processo endotérmico (Weber Jr., 1972). Com o aumento da temperatura, a mobilidade dos íons fenolatos em meio alcalino aumenta e as forças contrárias ao processo difusivo decrescem, aumentando a capacidade de adsorção. O aumento da capacidade de adsorção com a temperatura também pode ser atribuído à adsorção química ou quimissorção, como pode ser observado no cálculo dos parâmetros termodinâmicos (Tabelas 23, 24 e 25), os adsorventes XR, XRP e CAT apresentaram adsorção química do fenol. Tais resultados concordam com os obtidos por Darwish *et al.* (1996), Al-Asheh *et al.* (2003) e Al-Asheh *et al.* (2004).

Os resultados termodinâmicos relacionados à energia de Gibbs, entalpia e entropia obtidos para o XR, XRP, CAT e CAP2, indicados nas Tabelas 23, 24 e 25, estão de acordo com Tutem *et al.* (1997), Vijayalakshmi *et al.* (1998), Banat e Al-Asheh (2000) e Banat *et al.* (2004).

O formato das isotermas de adsorção do XR da Figura 24(f) mostra que há uma tendência à formação de uma monocamada para o experimento à 20°C, ao passo que para 40°C, a isoterma assume um formato de adsorção quase linear, segundo a classificação de Weber e Chakravorti (1974), justificando assim a maior capacidade de adsorção em 40°C, claramente observado para o CAT, Figura 25 (f).

O XRP 20°C assumiu uma curva de decréscimo para estados de equilíbrio superiores a 16 $mg.g^{-1}$ (Figura 25(a)), o que interferiu na determinação da constante de adsorção evidenciado pelo coeficiente de correlação, R^2 , mostrado na Tabela 23 (0,27). Este valor é representante do intervalo total das concentrações estudadas (2 a 60 $mg.g^{-1}$), pois fica claro que no intervalo de 2 a 16 $mg.g^{-1}$ a adsorção em 20°C é mais acentuada (curva superior da Figura 25(c)).

Os valores calculados para as constantes de Langmuir e Freundlich, Tabela 23, mostram que os subprodutos industriais possuem menor afinidade com o fenol (q_m em torno de 0,91 a 3,44 $mg.g^{-1}$ e K em torno de 0,07 a 0,34 $mg.g^{-1}$) que o CAP2 (q_m iguais a 50,98 e

66,78 $mg.g^{-1}$ e K iguais a 12,88 e 18,61 $mg.g^{-1}$, embora o coeficiente de correlação R^2 tenha dado baixo). Considerando q_m e o processo de adsorção mais favorável (XC = 20°C e XR, XRP e CAP2 = 40°C) os adsorventes podem ser assim ordenados: CAP2>>XPR>XR>CAT>XC.

A energia livre de Gibbs (ΔG°) é positiva para todos os adsorventes pesquisados (XC, XR, XRP, CAT e CAP2), conforme pode ser verificado na Tabela 24, indicando transformação não espontânea Russel (1994).

A energia de Gibbs aumenta com a temperatura para as amostras XR, XRP, CAT e CAP2, o que mostra que o processo de adsorção é favorecido com a temperatura. No caso do XC ocorre o decréscimo de ΔG com a temperatura, confirmando que o processo de adsorção não é favorecido com a temperatura (Tabela 24).

As entalpias (ΔH) calculadas para os adsorventes de XR, XRP e CAT (Tabela 24) indicam a quimissorção e confirmam o caráter endotérmico do sistema, sendo mais expressivos nas amostras de XRP (142,32 $kJ.mol^{-1}$) e CAT (84,07 $kJ.mol^{-1}$). O XC e o CAP2 apresentaram adsorção física (entalpia < 10 $kJ.mol^{-1}$), sendo que o XC assumiu valor negativo (-43,91 $kJ.mol^{-1}$), confirmando o caráter exotérmico ($\Delta H < 0$) do processo de adsorção.

O valor positivo da variação da entropia, ou desordem do sistema, ΔS , é típico de processos endotérmicos (Hill, 1977). Na Tabela 24, verifica-se que ΔS assumiu valores positivos para os adsorventes XR, XRP, CAT e CAP2, devido ao aumento no grau de liberdade do fenol durante o processo de adsorção (Srivastava *et al.*, 2006). Com a maior desordem do sistema verificado nos resultados obtidos, pode-se postular que a maior capacidade de adsorção está também relacionada ao maior acesso das moléculas do fenol aos grupos químicos de superfície.

Os valores de ΔS constantes na Tabela 24 para o xisto retornado superam os obtidos por Tutem *et al.*, 1998 ($\Delta S^\circ = 29,8 J.mol^{-1}$) e são inferiores aos de Banat e Al-Asheh, 2000 ($\Delta S^\circ = 22600 J.mol^{-1}$), como pode ser verificado nos parâmetros termodinâmicos citados pelas referências apresentadas na Tabela 25. O XC apresentou valores negativos de entropia, iguais a -165,11 $J.mol^{-1}$, que estão de acordo com os encontrados para processos exotérmicos (Hill, 1977).

Tabela 25: Comparativo da capacidade máxima de adsorção de fenol em xisto e zeólitas e parâmetros termodinâmicos

| Referências | Adsorvato | T (°C) | Parâmetros | | | | | | |
|-------------|-------------------|-----------|--------------------------------|------------------|------------------------------|------|---|------------|-----------------------|
| | | | adsorção | | | | Termodinâmicos (kJ.mol ⁻¹) | | |
| | | | q_m (mg.g ⁻¹) | b | K (mg.g ⁻¹) | n | ΔG | ΔH | ΔS médio |
| XC | Fenol | 20 | 1,30 | 0,05 | 0,33 | 0,34 | 7,30 | -43,9 | 0,2x10 ⁻³ |
| | | 40 | 0,91 | 0,16 | 0,11 | 0,55 | 4,80 | | |
| XR | Fenol | 20 | 2,60 | 0,03 | 0,11 | 0,68 | 8,80 | 20,0 | 0,03x10 ⁻³ |
| | | 40 | 3,37 | 0,02 | 0,07 | 0,81 | 10,77 | | |
| XRP | Fenol | 20 | 1,28 | 0,96 | 0,67 | 0,18 | 0,10 | 142,3 | 0,5x10 ⁻³ |
| | | 40 | 3,44 | 0,02 | 0,09 | 0,83 | 9,82 | | |
| (a) | 2-clorofenol* | 25 | 92,2 | 8e ⁻³ | - | - | - | 6,7 | 0,9x10 ⁻³ |
| | | 45 | 10,6 | 8e ⁻³ | - | - | - | | |
| | | 65 | 9,5 | 0,01 | - | - | - | | |
| | 2,4-diclorofenol* | 25 | 9,2 | 0,02 | - | - | - | 13,8 | 29,8x10 ⁻³ |
| | | 45 | 9,2 | 0,03 | - | - | - | | |
| | | 65 | 9,2 | 0,04 | - | - | - | | |
| (b) | fenol | 30 | 5,0e ⁻³ | 1e ⁻³ | 0,01 | 0,81 | - | - | - |
| | | 40 | 5,0e ⁻³ | 3e ⁻³ | 0,01 | 0,75 | - | | |
| | | 55 | 3,0e ⁻³ | - | 5,0e ⁻³ | 0,90 | - | | |
| (c) | fenol | 25 | 7,58 | 0,33 | 4,11 | 7,09 | -2,78 | -78,0 | -0,23 |
| | | 35 | 7,52 | 0,10 | 2,22 | 3,88 | -6,00 | | |
| | | 45 | 7,74 | 0,04 | 1,05 | 2,42 | -8,18 | | |
| (d) | 4-Nitrofenol | 25 | 6,03 | 0,05 | 0,46 | 0,58 | - | - | - |
| | | 35 | 5,06 | 0,06 | - | - | - | | |
| | | 45 | 4,24 | 0,07 | - | - | | | |

- (a): Tutem *et al.* (1998) → Adsorvente: Xisto estoniano retornado, com ativação química: * valores termodinâmicos obtidos para $q_m = 1,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e temperaturas de 25, 35, 45, 55 e 65°C;
- (b): Darwish *et al.* (1996) → Adsorvente: Xisto jordaniano retornado lavado com água quente;
- (c): Al-Asheh *et al.* (2003) → Adsorvente: Xisto jordaniano retornado com ativação química por cloreto de zinco;
- (d): Al-Asheh *et al.* (2004) → Adsorvente: Xisto jordaniano retornado com ativação química por cloreto de zinco.

4.3.3 Ensaios em Batelada com os Efluentes Industriais

Os dados de equilíbrio obtidos nos ensaios de adsorção em batelada com os efluentes industriais em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó (CAP2) possibilitaram a construção das isotermas de adsorção e a determinação dos parâmetros de Langmuir e Freundlich. Os ensaios de adsorção em batelada utilizando o efluente Fenólico estão apresentados no item 4.3.3.1 e o Petroquímico no item 4.3.3.2.

Neste tópico são mostrados os resultados dos ensaios com os adsorvatos fenóis totais, ou compostos fenólicos e COT (Carbono Orgânico Total). Os compostos fenólicos sensíveis ao método colorimétrico com 4-aminoantipirina determina fenol, fenóis orto ou para-substituídos em que o substituinte é um grupo carboxílico, metoxílico, sulfônico. Tais resultados representam uma das maiores contribuições deste trabalho, pois não foram encontrados estudos de literatura com tal enfoque.

De modo geral, observa-se que os dados de equilíbrio se adequaram melhor ao modelo de Freundlich do que ao de Langmuir, sendo que apenas o CAP2 para os fenóis totais mostrou-se ajustado por Langmuir. Isto devido a fatores relacionados com o sistema adsorvato-adsorvente, como pode ser visto nos parágrafos seguintes.

Para Langmuir as moléculas são adsorvidas em sítios ativos definidos e localizados, sendo que cada um destes sítios ativos pode acomodar um único composto adsorvido Ciola (1981). Assim, a falta de ajuste ao modelo em questão pode ser devida: (i) à baixa relação entre a superfície das amostras (xisto e CAT) e os adsorvatos estudados, que estão presentes no efluente Fenólico (fenóis totais ou compostos orgânicos como um todo); (ii) à grande diversidade de compostos, orgânicos e inorgânicos, que podem estar competindo pelos sítios ativos de adsorção, implicando a baixa adsorção dos adsorvatos monitorados e (iii) à interação existente entre os adsorvatos ou compostos de outras espécies com os adsorvatos de interesse.

O ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Langmuir para o CAP2 foi obtido devido à alta afinidade do carvão ativado em relação aos compostos orgânicos (Sleiko, 1985; Metcalf e Eddy, 2003) e a grande área superficial que potencialmente esteja minimizando os demais fatores atribuídos ao xisto e CAT descritos no parágrafo anterior para o impedimento dos ajustes necessários ao modelo de Langmuir. Os grupos fenólicos predominantes na superfície do CAP2, Tabela 18, podem estar contribuindo para a interação entre os elétrons π do anel aromático do fenol e o sistema- π das camadas gráficas do carvão.

O mesmo problema de adequação de dados de equilíbrio de adsorção ao modelo de Langmuir foi verificado por Baggio (2007), que utilizou o xisto retornado, equivalente ao XRP, na adsorção de fenol em solução aquosa, em altas concentrações (25 - 750 $mg.L^{-1}$). Neste estudo, o modelo de Freundlich foi o que melhor representou os dados de adsorção.

O modelo de Freundlich é o mais adequado a superfícies heterogêneas, como é o caso das amostras estudadas e, apesar de um modelo empírico, tem sido frequentemente utilizado em estudos de adsorção de soluções aquosas envolvendo adsorvedores não convencionais (Ortiz, 2000 e Baggio, 2007), sistemas contendo efluente real (Ferreira Filho, 2001) e compostos orgânicos em geral (EPA, 1980; DOE, 1993) ou como procedimento de normas técnicas para determinação da capacidade de adsorção de materiais adsorvedores (ASTM D-3860/1998 e EPA, 1992)

Na tentativa de melhor elucidar os resultados obtidos com as amostras de xisto e CAT nos ensaios de adsorção em bateladas com os efluentes Fenólico e Petroquímico, foram colocados também nos itens que se seguem, a porcentagem de remoção obtida para cada ensaio em bateladas.

4.3.3.1 Efluente fenólico

As isotermas de adsorção para o efluente Fenólico industrial são apresentadas nas Figuras 27 e 28, e as constantes de adsorção são mostradas na Tabela 26.

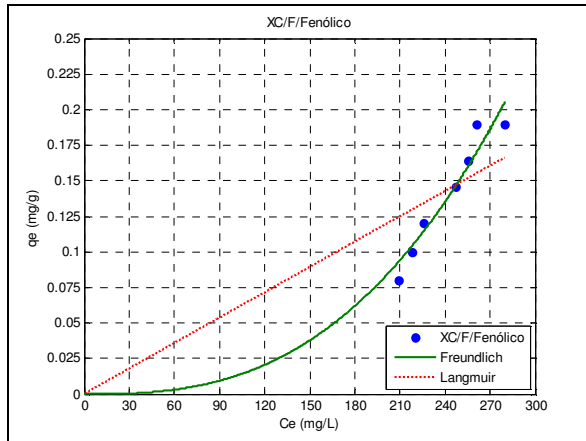
Observa-se, de acordo com as isotermas de adsorção constantes nas Figuras 27 e 28, que os dados de equilíbrio com o xisto e o CAT se adequaram melhor ao modelo de Freundlich do que ao de Langmuir. O CAP2 apresentou bons ajustes aos dois modelos apenas para os fenóis totais, sendo os ajustes no caso do COT obtidos apenas por Freundlich.

Dos valores constantes na Tabela 26, pode-se dizer que, segundo as indicações feitas por Cheremisinoff e Ellerbusch (1978) com relação à “ K ” e “ n ”, os materiais adsorvedores podem ser relacionados segundo sua capacidade de adsorção de fenóis totais e COT, respectivamente, da seguinte maneira: CAP2 >CAT>XRP>XC>XR e CAP2 >CAT>XR>XRP≈XC.

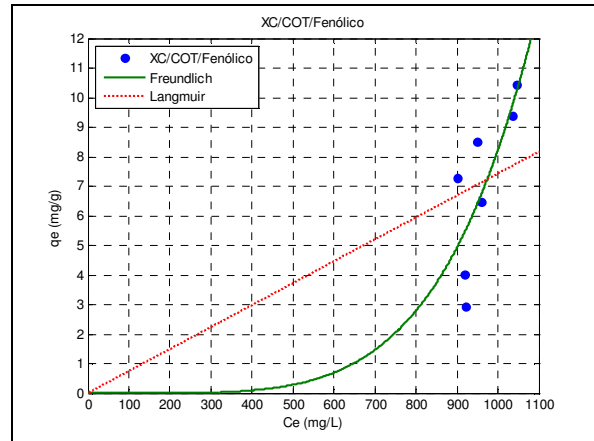
A capacidade de adsorção das amostras estudadas decresce quando se passa do adsorvato fenóis totais (apenas os fenóis sensíveis à técnica) para o COT, devido à maior quantidade de compostos envolvidos neste último parâmetro. A exceção a esta constatação foi o XR, que apresentou maior capacidade de adsorção de COT. Isto devido a maior afinidade entre os compostos orgânicos como um todo e a superfície do XR ou à baixa adequação dos

dados de equilíbrio ao modelo de adsorção (Figura 27(d)), fornecendo baixa correlação entre estes dados de equilíbrio e os estimados com as constantes de Freundlich ($R^2 = 0,57$, Tabela 26).

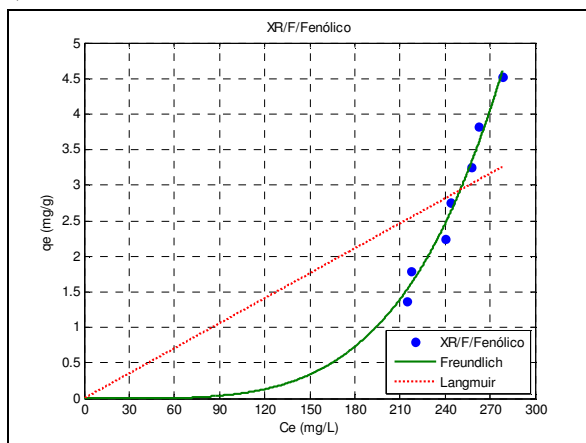
a) XC: fenóis



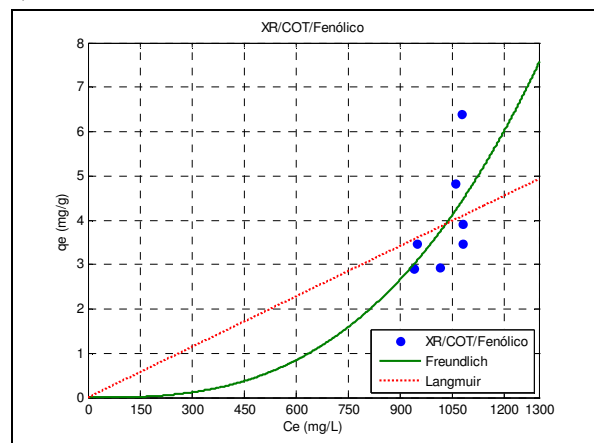
b) XC: COT



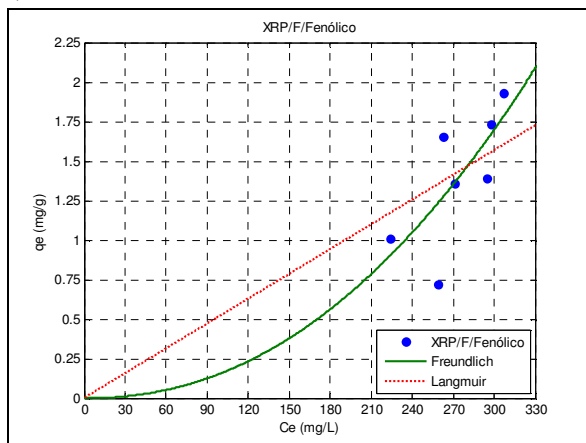
c) XR: fenóis



d) XR: COT



e) XRP: fenóis



f) XRP: COT

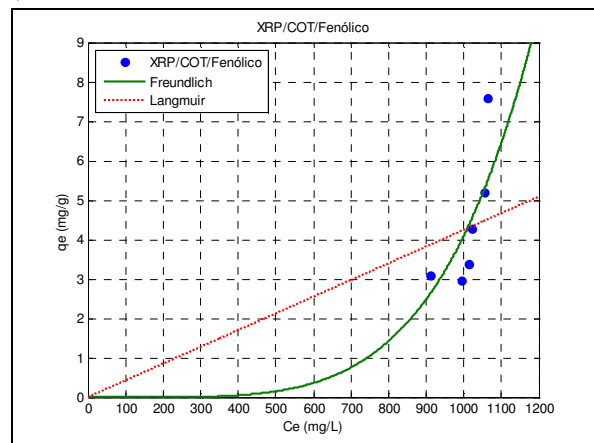
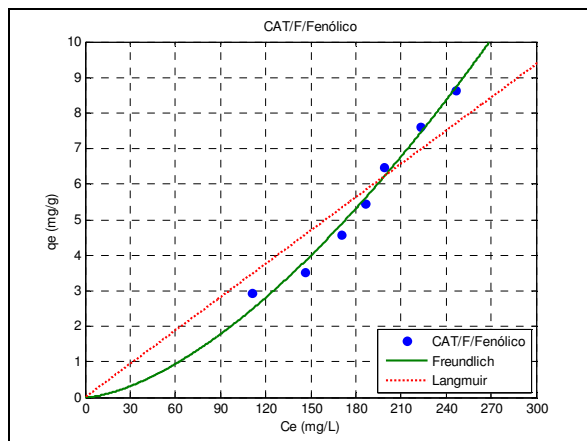
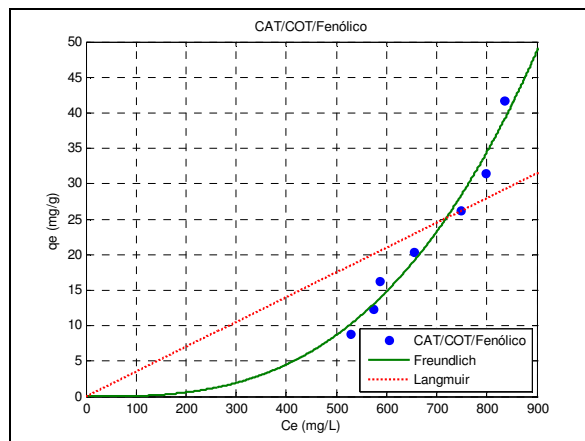


Figura 27: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Fenólico em: (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) XRP/fenóis e (f) XRP/ COT.

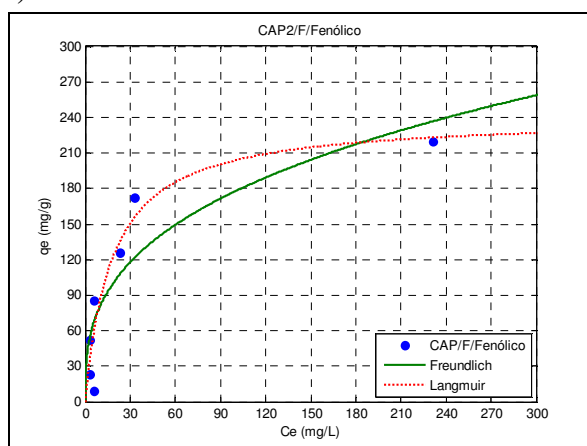
a) CAT: fenóis



b) CAT: COT



c) CAP2: fenóis



d) CAP2: COT

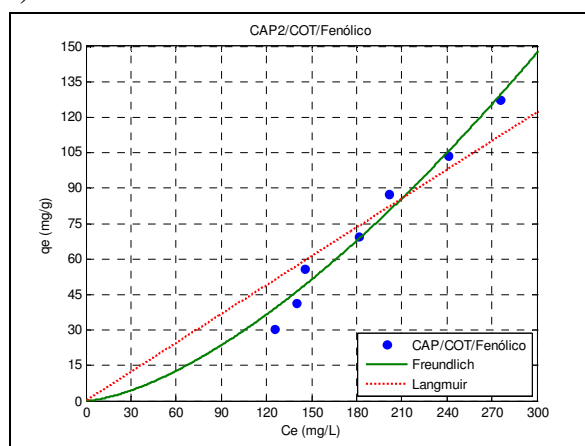


Figura 28: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Fenólico em: (a) CAT/fenóis, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenóis e (d) CAP2/COT.

Tabela 26: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função do adsorvato fenóis totais e COT para o efluente industrial Fenólico.

| Adsorvato | Adsorvente | Parâmetros de adsorção | | | | | |
|---------------|------------|-------------------------|------|-------|------------------------|------|-------|
| | | Langmuir | | | Freundlich | | |
| | | $q_m (mg \cdot g^{-1})$ | b | R^2 | $K (mg \cdot g^{-1})$ | n | R^2 |
| Fenóis Totais | XC | - | - | - | $6,64 \times 10^{-7}$ | 2,72 | 0,90 |
| | XR | - | - | - | $1,88 \times 10^{-10}$ | 3,80 | 0,97 |
| | XRP | - | - | - | $7,06 \times 10^{-6}$ | 2,17 | 0,62 |
| | CAT | - | - | - | $1,44 \times 10^{-3}$ | 1,58 | 0,98 |
| | CAP2 | 240,30 | 0,06 | 0,90 | 36,72 | 0,34 | 0,74 |
| COT | XC | - | - | - | $2,22 \times 10^{-14}$ | 4,86 | 0,62 |
| | XR | - | - | - | $1,32 \times 10^{-8}$ | 2,83 | 0,57 |
| | XRP | - | - | - | $2,22 \times 10^{-14}$ | 4,76 | 0,70 |
| | CAT | - | - | - | $9,99 \times 10^{-8}$ | 2,94 | 0,96 |
| | CAP2 | - | - | - | $2,25 \times 10^{-2}$ | 1,52 | 0,97 |

O coeficiente de correlação da Tabela 26, em termos gerais, mostra que mesmo para o modelo de Freundlich, os dados de equilíbrio do XRP e CAP2, no caso dos fenóis totais e XC, XR e XRP no caso de COT apresentaram baixos valores, entretanto, isso é aceitável por se tratar de dados reais, envolvendo um efluente complexo como é o caso do Fenólico.

A Agência de Proteção Ambiental norte-americana, em seu trabalho de 1991 (EPA, 1992), com base em um rico levantamento bibliográfico, relata que modelo de adsorção de Freundlich pode prever adsorção infinita a concentrações infinitas, portanto, qualquer solo ou argila, teria uma capacidade ilimitada de reter compostos químicos em solução aquosa. Não somente por causa da inconsistência termodinâmica de uma capacidade de adsorção infinita, mas experiências práticas no ramo da adsorção, segundo a própria agência ambiental, têm mostrado que a extensão da capacidade de adsorção está limitada à área superficial ou porção da superfície do adsorvente. Assim, há duas dificuldades em usar a equação de Freundlich:

1º. Não pode ser extrapolada com confiança além das concentrações estudadas que deram origem às constantes, e;

2º. Não renderá um termo máximo da capacidade de adsorção, que em muitos casos, especialmente em efluentes sintéticos, é até um valor conveniente que estima a quantidade máxima de adsorção de um material adsorvedor, acima do qual, nenhuma adsorção é esperada.

Nos resultados obtidos para o efluente Fenólico, as considerações feitas pelo EPA (1991) podem traduzir o que foi verificado em termos de valores da constante “*K*” de Freundlich principalmente para os adsorventes de xisto e CAT. Estes valores, não retratam a capacidade de adsorção dos adsorventes, traduz porem, a baixa afinidade destes como o efluente Fenólico. Um baixo valor de “*K*” ($2,25 \times 10^{-2} \text{ mg.g}^{-1}$) também foi encontrado para o CAP2 com o adsorvato COT.

Para elucidar o exposto no parágrafo anterior, é indicada na Tabela 27 a porcentagem de remoção obtida para cada experimento que deu origem às isotermas de adsorção, de acordo com a metodologia fornecida no Capítulo 3, item 3.5.2, Tabela 11.

No caso dos adsorventes XC, XR e XRP para o adsorvato fenóis totais, os dados da primeira batelada de experimentos não permitiram a determinação das isotermas de adsorção por nenhum dos modelos (Langmuir e Freundlich), haja visto a irregularidade nas porcentagem de remoção esperadas. Devido a isso, novos ensaios foram conduzidos, alguns meses depois dos primeiros ensaios, na tentativa de obter dados passíveis de serem

modelados. O resultado deste novo teste, cujos valores foram utilizados na confecção das isotermas das Figuras 27 (a-f) e 28 (a-c) está indicado na Tabela 27. Os resultados gráficos das porcentagens de remoção podem ser vistos na Figura 29, sendo (a) XC, XR, XRP e CAT e (b) CAP2.

Tabela 27: Porcentagem de remoção de fenóis totais e COT alcançada no efluente Fenólico pelos adsorventes de xisto, catalisador e carvão ativado em pó.

| Dose ($g.L^{-1}$) | | Remoção de Fenóis (%) | | | | | Remoção de COT (%) | | | | |
|---------------------|------|-----------------------|------|------|------|------|--------------------|------|------|------|------|
| XC/XR/ XRP/CAT | CAP2 | XC | XR | XRP | CAT | CAP2 | XC | XR | XRP | CAT | CAP2 |
| 6 | 0,2 | 8,2 | 8,7 | 3,1 | 6,0 | 16,0 | 6,3 | 3,4 | 4,6 | 25,1 | 73,5 |
| 12 | 1 | 14,3 | 13,9 | 8,0 | 15,0 | 88,1 | 7,1 | 5,0 | -1,8 | 28,5 | 76,8 |
| 16 | 2 | 16,1 | 15,5 | 11,2 | 24,3 | 97,9 | 14,8 | 3,2 | 5,3 | 33,0 | 80,6 |
| 22 | 4 | 19,0 | 20,0 | 11,4 | 35,8 | 97,9 | 19,1 | 3,1 | 8,3 | 41,3 | 82,5 |
| 34 | 6 | 25,8 | 21,1 | 14,0 | 35,1 | 98,9 | 14,0 | 9,1 | 9,1 | 47,5 | 86,0 |
| 44 | 18 | 28,4 | 28,6 | 14,6 | 44,2 | 98,9 | 17,5 | 14,9 | 10,8 | 48,5 | 86,5 |
| 66 | 30 | 31,4 | 29,6 | 15,7 | 57,6 | 97,7 | 17,4 | 15,7 | 18,3 | 52,7 | 87,9 |

O desempenho máximo na remoção de fenóis totais pelos adsorventes de Xisto e CAT foi alcançado na aplicação das maiores doses (dose = $66 g.L^{-1}$) e remoções de 31,4% para o XC, 29,6% para o XR, 15,7% para o XRP e 57,6% para o CAT, conforme pode ser verificado na Tabela 27. No caso do CAP2, a partir da dose de $2 g.L^{-1}$ não foi verificado incremento significativo na remoção de fenóis, que ficou em torno dos 98 a 99%.

Na avaliação do parâmetro COT, de acordo com a Tabela 27 a amostra XC não apresentou variação significativa na remoção a partir da dose $16 g.L^{-1}$, ficando em torno de 14,8 a 19,1% com o aumento de dose de 16 para $22 g.L^{-1}$, respectivamente. Para o XR, XRP, CAT e CAP2 o aumento de dose possibilitou, não de forma proporcional, a melhoria na remoção de COT, chegando ao máximo de 15,7, 18,3, 57,6 e 87,9% de remoção, respectivamente, para a maior dose aplicada ($66 g.L^{-1}$ para XC, XR, XRP e CAT e $30 g.L^{-1}$ para o CAP2).

O valor de remoção negativo de COT na dose de 12 g.L^{-1} para o XRP sugere liberação de matéria orgânica pelo xisto, entretanto, os testes de lixiviação apresentados no item 4.2.7 não revelaram este fenômeno.

Os melhores resultados obtidos foram com a amostra de CAT, que proporcionou remoções significativas com o aumento de dose, chegando a atingir 57,6 e 52,7% na remoção de fenóis totais e COT, respectivamente, na dose de 66 g.L^{-1} . Isto revela o alto poder de adsorção do material, considerado subproduto sem valor agregado e que potencialmente poderia ser utilizado na remoção de parte da carga orgânica deste efluente.

Em termos gerais, as amostras de xisto também se mostram capazes de reduzir a carga orgânica do efluente Fenólico, uma vez que, em caso de utilização destes materiais pela SIX, eles já se encontrariam disponíveis no próprio parque industrial que gerou o referido efluente.

4.3.3.2 Efluente petroquímico

As isotermas de adsorção para o efluente industrial Petroquímico são apresentadas nas Figuras 29 e 30 e as constantes de adsorção são mostradas na Tabela 28.

Os resultados dos testes de adsorção em batelada com o efluente Petroquímico, a exemplo do Efluente Fenólico, possibilitaram que os dados de equilíbrio assim obtidos se ajustassem melhor ao modelo de adsorção de Freundlich. Apenas os adsorventes XR, XRP e CAP2 obtiveram ajustes ao modelo de Langmuir com o adsorvato fenóis totais. Para o COT todos os dados de equilíbrio foram ajustados apenas ao modelo de Freundlich.

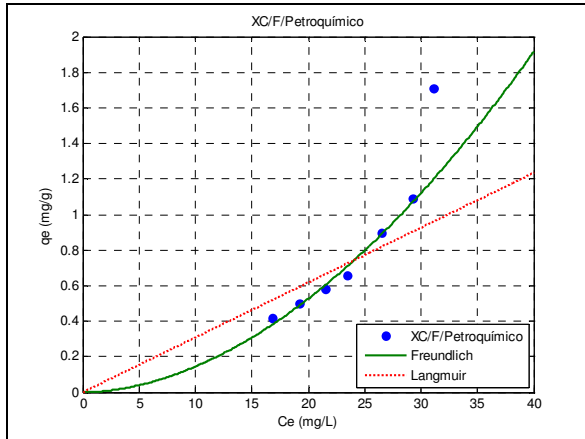
A constante de adsorção de Langmuir para o XRP pode ser desconsiderada, uma vez que a constante b , energia de adsorção, deu um valor baixo ($1,02 \times 10^{-4} \text{ mg.g}^{-1}$) e os resultados laboratoriais, em termos percentuais, como poderão ser vistos mais adiante, não apontaram tal capacidade de adsorção.

Dos valores constantes na Tabela 28, pode-se dizer que, segundo as indicações feitas sobre a relação existente entre o “ K ” e “ n ” (discutidos no item 4.3.3.1) os materiais adsorvedores podem ser relacionados segundo sua capacidade de adsorção de fenóis totais e COT no efluente Petroquímico, respectivamente, da seguinte maneira: CAP2 > XR > CAT > XRP > XC e CAP2 > CAT > XR > XC > XRP.

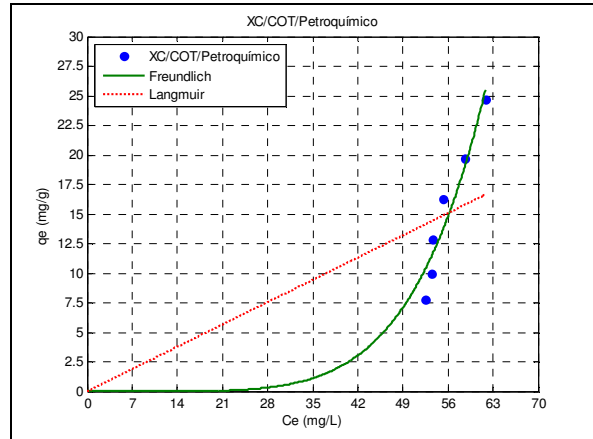
A capacidade de adsorção das amostras estudadas decresce quando se passa do adsorvato fenóis totais para o COT. A exceção a esta constatação para o efluente Petroquímico foi o CAT, que apresentou maior capacidade de adsorção de COT (0,78

$mg.g^{-1}$), devido possivelmente à baixa correlação dos dados de equilíbrio ao modelo de Freundlich como mostra o coeficiente de correlação R^2 (0,58) na Tabela 28, a exemplo do que ocorreu para o XR no Efluente Fenólico (Tabela 26).

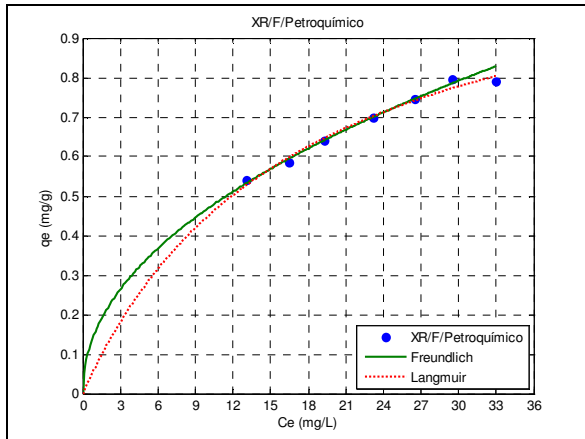
a) XC: fenóis



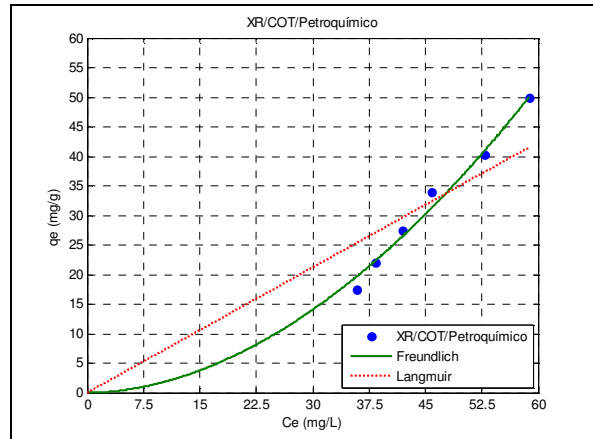
b) XC: COT



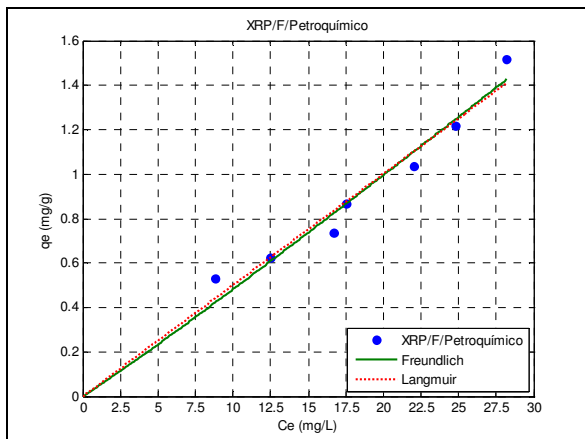
c) XR: fenóis



d) XR: COT



e) XRP: fenóis



f) XRP: COT

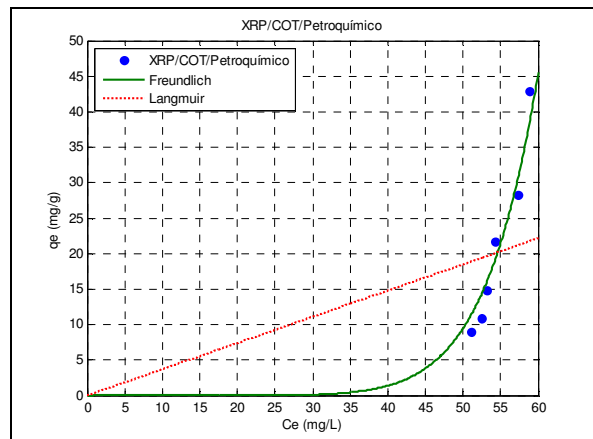
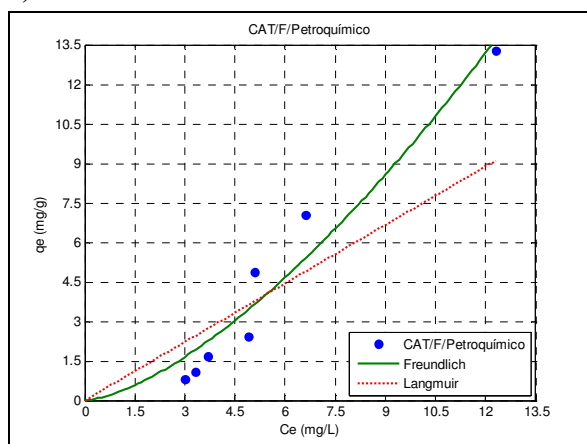
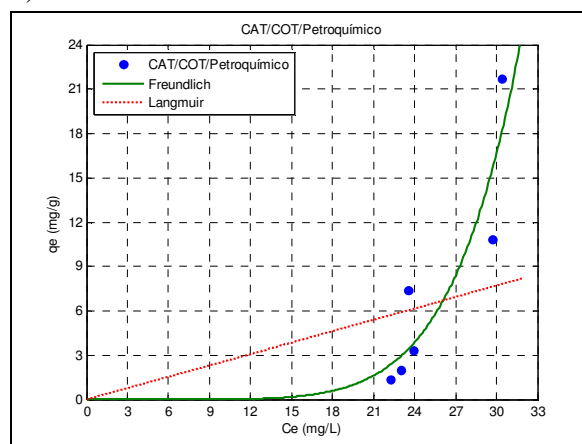


Figura 29: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Petroquímico em: (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) XRP/fenóis e (f) XRP/ COT.

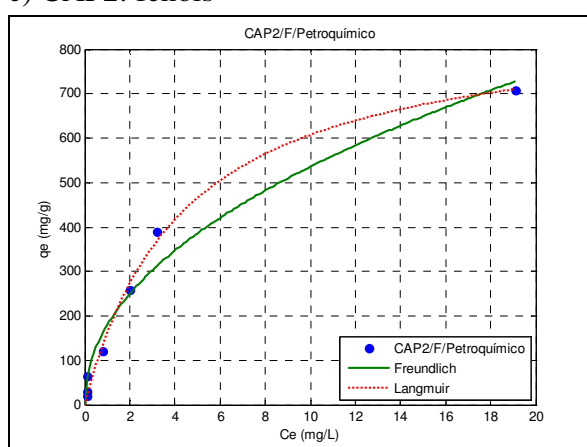
a) CAT: fenóis



b) CAT: COT



c) CAP2: fenóis



d) CAP2: COT

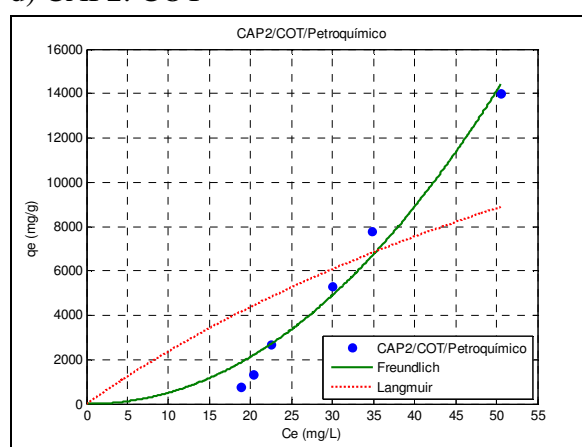


Figura 30: Ajustes dos dados de equilíbrio para o efluente industrial Petroquímico em: (a) CAT/fenóis, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenóis e (d) CAP2/COT.

Tabela 28: Constantes de adsorção obtidas nos ensaios em batelada para cada adsorvente em função do adsorvato fenóis totais e COT para o efluente industrial Petroquímico.

| Adsorvato | Amostras | Parâmetros de adsorção | | | | | |
|---------------|----------|------------------------|-----------------------|-------|------------------------|------|-------|
| | | Langmuir | | | Freundlich | | |
| | | $q_m (mg.g^{-1})$ | b | R^2 | $K (mg.g^{-1})$ | n | R^2 |
| Fenóis Totais | XC | - | - | - | $7,05 \times 10^{-4}$ | 2,20 | 0,79 |
| | XR | 0,63 | 0,90 | 0,88 | 0,56 | 2,00 | 0,88 |
| | XRP | 492,10 | $1,02 \times 10^{-4}$ | 0,98 | 0,04 | 1,05 | 0,95 |
| | CAT | - | - | - | 0,21 | 1,67 | 0,75 |
| | CAP2 | 873,40 | 0,23 | 0,99 | 179,90 | 0,47 | 0,96 |
| COT | XC | - | - | - | $3,49 \times 10^{-9}$ | 5,51 | 0,88 |
| | XR | - | - | - | $2,27 \times 10^{-2}$ | 1,89 | 0,97 |
| | XRP | - | - | - | $2,22 \times 10^{-14}$ | 8,61 | 0,87 |
| | CAT | - | - | - | 0,78 | 2,22 | 0,56 |
| | CAP2 | - | - | - | 4,31 | 2,07 | 0,92 |

O efluente Petroquímico, embora menos complexo que o Fenólico, acabou acarretando uma falsa interpretação da capacidade máxima de adsorção, por Freundlich, com os adsorventes XC e XRP, o que, a exemplo do discutido para o efluente Fenólico, devem ser vistos apenas como indicativo de baixa afinidade existente entre o efluente e os adsorventes empregados.

Na Tabela 29 é indicada a porcentagem de remoção obtida para cada experimento que deu origem às isotermas de adsorção, de acordo com a metodologia fornecida no Capítulo 3. O resultado gráfico da Tabela 29 está mostrado na Figura 31.

É possível verificar, com base nos dados da Tabela 29 e na Figura 31, que o aumento de dose implicou a remoção, não de maneira proporcional, de fenóis totais e COT tanto pelas amostras de xisto, quanto CAT e CAP2. Sendo que altas porcentagens de remoção foram obtidos com baixas doses de CAP2 (99,7 e 70,9% para fenóis e COT, respectivamente, na dose de $1,2 \text{ g.L}^{-1}$). Pode se observar nos resultados do CAP2 na Tabela 29 e Figura 31, que nas doses acima de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ houve uma estabilização na remoção de fenóis totais para o CAP2 em torno de 100%. Tal patamar não foi verificado para o COT nas mesmas condições experimentais.

O desempenho máximo na remoção de fenóis totais pelos adsorventes de xisto e CAT foi alcançado na aplicação das maiores doses (dose = 42 g.L^{-1}) e remoções de 51,7% para o XC, 62,2% para o XR, 72,8% para o XRP e 91,0% para o CAT, conforme pode ser verificado na Tabela 29 e Figura 31. No caso do CAT, a partir das doses de 10 g.L^{-1} , ocorre certa estabilização na remoção de COT (65 a 71%).

Tabela 29: Porcentagem de remoção de fenóis totais e COT alcançada no efluente Petroquímico pelos adsorventes de xisto, catalisador e carvão ativado em pó.

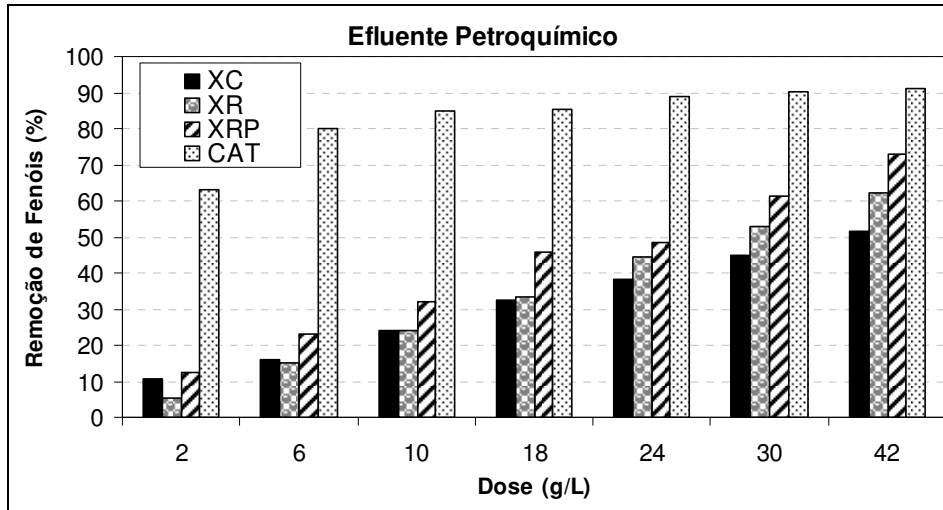
| Dose (g.L^{-1}) | | Remoção de Fenóis (%) | | | | | Remoção de COT (%) | | | | |
|----------------------------|------|-----------------------|------|------|------|------|--------------------|------|------|------|------|
| Xisto/CAT | CAP2 | XC | XR | XRP | CAT | CAP2 | XC | XR | XRP | CAT | CAP2 |
| 2 | 0,02 | 10,7 | 5,2 | 12,7 | 62,9 | 42,7 | 4,2 | 8,8 | 8,8 | 52,9 | 21,7 |
| 6 | 0,10 | 15,8 | 15,2 | 23,2 | 80,2 | 90,3 | 9,2 | 17,9 | 11,2 | 54,0 | 46,0 |
| 10 | 0,20 | 23,9 | 24,0 | 31,8 | 84,7 | 94,1 | 14,5 | 29,0 | 15,9 | 63,5 | 53,5 |
| 18 | 0,40 | 32,4 | 33,3 | 45,8 | 85,3 | 97,6 | 16,9 | 34,9 | 17,6 | 63,0 | 65,1 |
| 24 | 0,80 | 38,3 | 44,5 | 48,3 | 88,9 | 99,7 | 17,2 | 40,6 | 18,6 | 64,4 | 68,6 |
| 30 | 1,20 | 44,9 | 52,7 | 61,3 | 90,1 | 99,7 | 18,6 | 44,3 | 20,8 | 65,5 | 70,9 |
| 42 | 1,60 | 51,7 | 62,2 | 72,8 | 91,0 | 99,7 | NA | NA | NA | NA | NA |

Na condução dos ensaios envolvendo o efluente Petroquímico, apesar dos experimentos terem sido feitos após a coleta, notou-se que o mesmo apresentava mudança de coloração com o passar dos dias, mesmo armazenado sob refrigeração. Nesse aspecto, não foi feito nenhum estudo da influência dos compostos orgânicos presentes no efluente no momento da adsorção, apenas a caracterização em termos de fenóis totais, antes e imediatamente após a condução dos testes de equilíbrio, e COT, acidificado e armazenado em geladeira para a análise posterior.

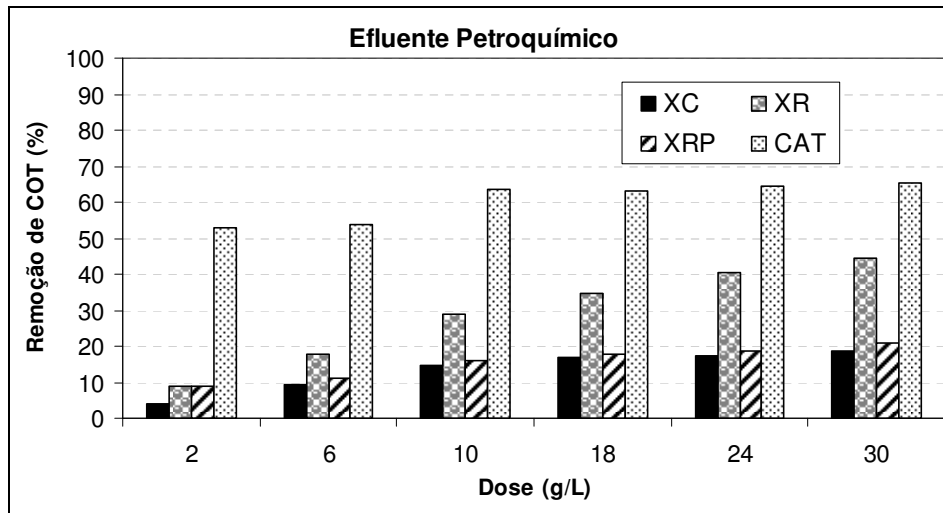
Em termos gerais, as amostras de xisto e CAT apresentam-se novamente como potenciais materiais a serem utilizados na redução da carga orgânica poluidora do efluente pesquisado, de acordo com os resultados das Tabelas 28 e 29 e Figura 31. O CAT é o mais indicado para este propósito, uma vez que apresentou as maiores porcentagens de remoção, tanto de fenóis quanto de COT, e o fato de que ele já está no parque industrial da refinaria.

Os adsorventes de xisto, cujas porcentagens de remoção são também consideráveis para o efluente Petroquímico, seriam mais indicados ao tratamento do Efluente Fenólico, justamente devido ao custo relacionado ao transporte dos mesmos.

a) Remoção de fenóis totais no efluente Petroquímico por XC, XR, XRP e CAT



b) Remoção de COT no efluente Petroquímico por XC, XR, XRP e CAT



c) Remoção de fenóis totais e COT no efluente Petroquímico por CAP2

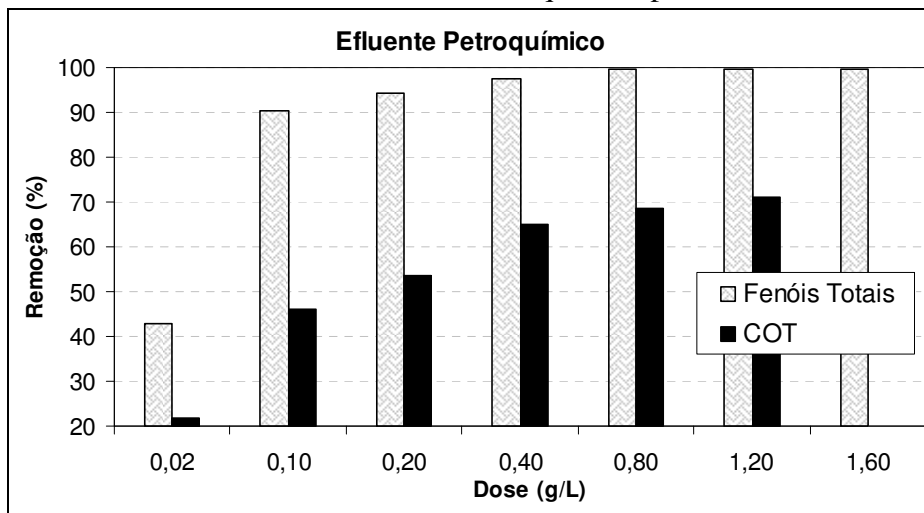


Figura 31: Porcentagem de remoção no efluente Petroquímico pelos adsorventes XC, XR, XRP e CAT: (a) fenóis totais e (b) COT e (c) fenóis totais e COT para o CAP2.

4.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A modelagem matemática bem como a simulação do processo de adsorção em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó foi realizada via modelo HSDM, cujo parâmetro a ser medido é o coeficiente difusional (D_s), obtido com dados dos ensaios cinéticos de adsorção e em bateladas. A metodologia está descrita no Capítulo 3, item 3.8. O modelo HSDM descreve o processo de adsorção e o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor empregado.

Na seqüência serão mostrados os resultados dos cálculos do coeficiente difusional e a aderência da curva do decréscimo da concentração calculada pelo D_s em relação à curva original, obtida com os ensaios cinéticos envolvendo os efluentes sintéticos (azul de metileno, azul reativo 5G e fenol) e industriais (Fenólico e Petroquímico). A metodologia seguida nos ensaios cinéticos de adsorção foi descrita no item 3.6.

4.4.1 Cálculo do Coeficiente Difusional dos Adsorventes no Efluente Sintético

De acordo com o item 3.6 no Capítulo sobre a Parte Experimental, os ensaios cinéticos de adsorção foram executados tendo o objetivo de fornecer informações para o cálculo do coeficiente difusional (D_s) dos adsorvatos em relação a cada adsorvente. Neste item será mostrada uma comparação entre as curvas do decréscimo das concentrações dos poluentes em relação ao tempo (ensaios cinéticos) e os resultados encontrados mediante a utilização do D_s calculado com o modelo HSDM, ambos utilizados na configuração da ferramenta computacional para simular o processo de adsorção.

Na Tabela 30 estão os coeficientes difusionais calculados para os efluentes sintéticos (azul de metileno, azul reativo 5G e fenol). Nas Figuras 32 a 34 estão os resultados experimentais dos efluentes sintéticos relativos aos ensaios cinéticos de adsorção conduzidos com dosagens de adsorvente e demais informações dadas na Tabela 12 do item 3.6 e também os valores estimados mediante uso dos coeficientes difusionais informados na Tabela 30.

Em muitos sistemas adsorvedores reais é necessário um tempo de contato relativamente curto entre o material adsorvedor e o efluente líquido, pois normalmente é necessário processar grandes volumes de resíduo. O coeficiente difusional apresenta uma importante informação sobre o tempo necessário de remoção do adsorvato (poluente) da solução aquosa. Pode ser verificado na Tabela 30 que os adsorventes de xisto (XC, XR e

XRP) tiveram excelente desempenho, resultando algumas vezes em melhores coeficientes difusionais que o CAT e o Carvão Ativado em Pó.

Os valores dos coeficientes difusionais são dependentes da área superficial especificamente ativa dos adsorventes (volume e largura de poros, grupos superficiais, etc.) e do tamanho destas partículas (Al-Qodah, 2000 e Ferreira Filho, 2001), além de características do adsorvato, como por exemplo, o diâmetro da molécula. Deste modo, em termos gerais, é possível fazer as seguintes observações de acordo com os dados obtidos:

- (i) O coeficiente difusional do XC apresentou valores significativos para o azul de metileno e fenol. As moléculas destes adsorvatos estão se difundindo em uma taxa maior no XC do que no XR e XRP, no caso do azul de metileno e no XR, XRP e CAT no caso do fenol.
- (ii) O CAP1 apresentou o menor valor de D_s para o azul reativo 5G, provavelmente devido ao diâmetro da molécula do corante (cerca de 2,5 vezes a do azul de metileno) ser incompatível com os diâmetros dos poros do adsorvente, predominantemente microporoso, conforme apontou os resultados de porosidade e área superficial, item 4.2.2.
- (iii) A adsorção quase instantânea verificada no ensaio cinético do corante azul de metileno em CAP1 (Figura 32(d)), quando comparada ao XC (Figura 32(a)), não implicou o maior coeficiente difusional (9,01 e 3,48 $cm^2 \cdot min^{-1}$, respectivamente - Tabela 30), tal como ocorreu no caso da adsorção de fenol para os dois adsorventes.

O cálculo do coeficiente difusional é realizado considerando apenas o mecanismo de transferência interna de massa (discutido no item 2.2.2.2, de acordo com as hipóteses simplificadoras de Sontheimer *et al.* (1988)). No caso do corante azul de metileno, provavelmente o tamanho das partículas do adsorvente (XC = 0,149mm e CAP1 = 0,044mm) e aspectos ligados à porosidade, como a área superficial, governe o processo difusional. Por isso, a maior difusão das moléculas do corante, maior D_s , se deve ao menor caminho percorrido no XC, devido à menor porosidade e menor área superficial, do que no CAP1, essencialmente microporoso e com grande área superficial.

- (iv) O CAP 2 apresentou o maior valor de coeficiente difusional para o fenol. O processo de ativação e a grande microporosidade apresentada por este material, além da conhecida afinidade entre o sistema adsorvato/adsorvente,

provavelmente sejam os fatores preponderantes para a alta taxa de adsorção ($16,580 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$). Este carvão é comercializado para remoção de compostos fenólicos de efluentes industriais.

Comparativamente aos ensaios de fenol sintético, consta na Tabela 30, um estudo de Stachiw *et al.* (2007) em que foram obtidos para amostras semelhantes às usadas neste estudo, coeficientes difusionais numa ordem de grandeza inferior (10^{-7} e $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente). Esta discordância de resultados é devido naturalmente a diferenças no cálculo de D_s entre os estudos, além dos referidos autores utilizarem métodos lineares na determinação das constantes de adsorção de Freundlich que foram utilizadas para o cálculo de D_s . Como já mencionado anteriormente, para este trabalho foi utilizado métodos não lineares para os cálculos das constantes de adsorção.

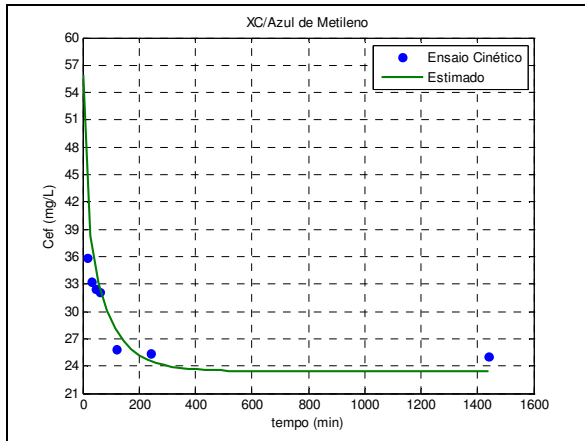
Os coeficientes de correlação, R^2 , mostrados na Tabela 30 demonstram que os dados foram relativamente bem representados pelo D_s calculado de acordo com os procedimentos descritos no item 3.8.1, uma vez que foram utilizados para adsorvedores obtidos de subprodutos industriais (XC, XR, XRP e CAT) sem qualquer tipo de tratamento, sendo muito diferentes em termos de qualidade de produtos acabados como o CAP, tais como: regularidade de poros, área superficial e outros (Crittenden e Weber, 1978; Najm *et al.*, 1991).

Tabela 30: Coeficiente difusional (D_s ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)) calculado para o efluente sintético azul de metileno, azul reativo 5G e fenol.

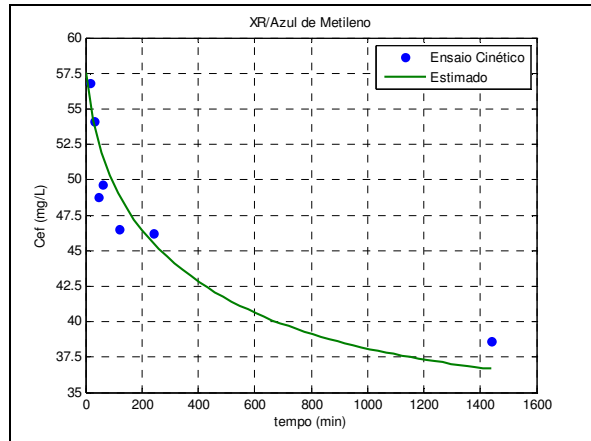
| | Azul de Metileno | | Azul Reativo | | Fenol | | |
|------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|-------------------------|
| | $D_s \cdot 10^{-8}$ | R^2 | $D_s \cdot 10^{-8}$ | R^2 | $D_s \cdot 10^{-8}$ | R^2 | $D_s \cdot 10^{-7}$ (a) |
| XC | 9,01 | 0,85 | ND | ND | 9,91 | 0,74 | ND |
| XR | 0,84 | 0,85 | 2,68 | 0,81 | 4,42 | 0,77 | 1,65 |
| XRP | 0,90 | 0,71 | 1,45 | 0,67 | 1,85 | 0,98 | 1,53 |
| CAT | ND | ND | ND | ND | 0,90 | 0,84 | ND |
| CAP1 | 3,48 | 0,76 | 0,27 | 0,96 | ND | ND | 1,23 |
| CAP2 | ND | ND | ND | ND | 16,58 | 0,78 | ND |

(a): Stachiw *et al.* (2007): Amostras de xisto.

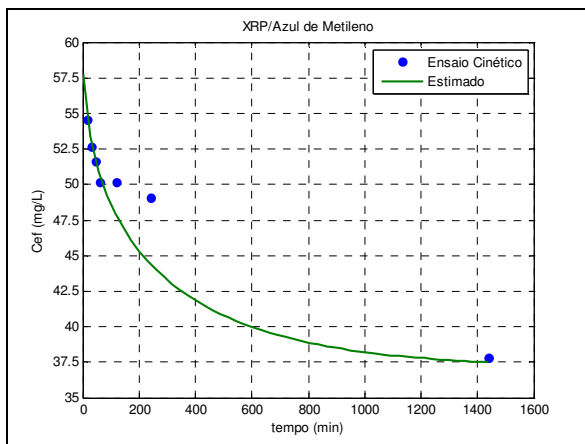
a) XC



b) XR



c) XRP



d) CAP1

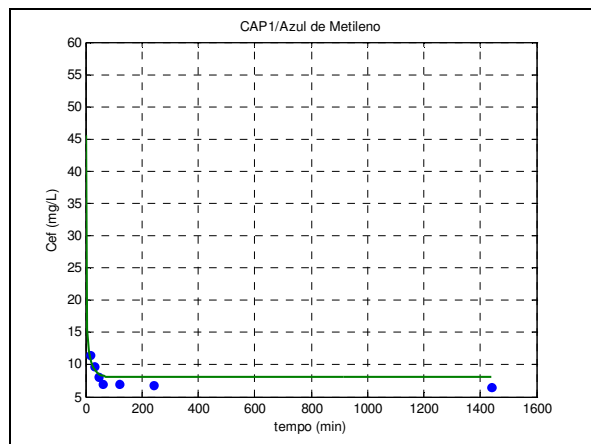
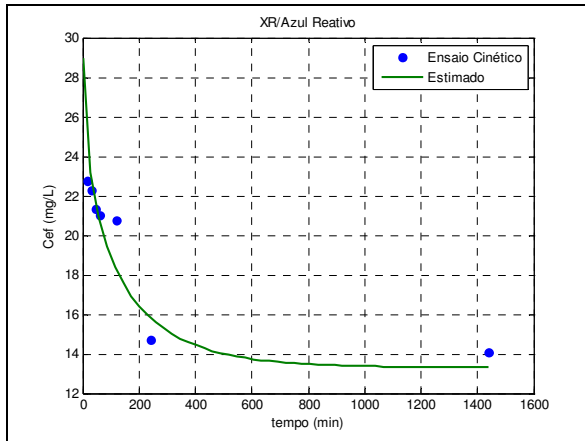
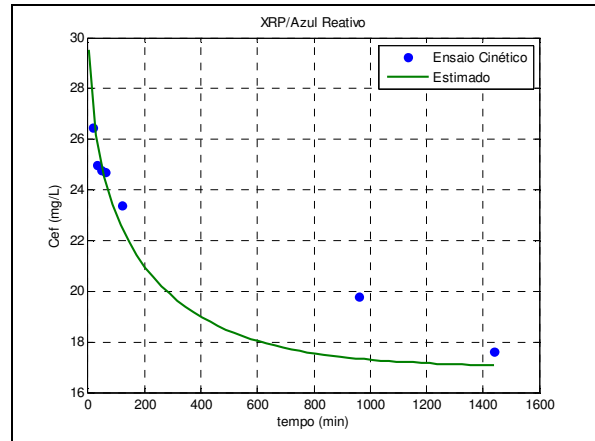


Figura 32: Ensaio 1: Estudo cinético de adsorção do efluente sintético: curva do decréscimo da concentração do azul de metileno em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC, (b) XR, (c) XRP e (d) CAP1

a) XR



b) XRP



c) CAP1

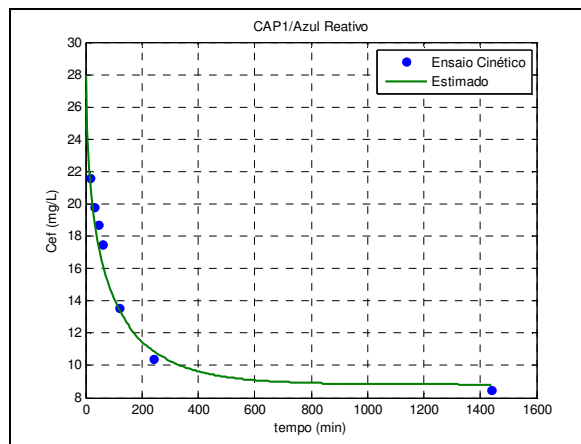


Figura 33: Ensaio 2: Estudo cinético de adsorção do efluente sintético: curva do decréscimo da concentração do azul reativo em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XR, (b) XRP e (c) CAP1

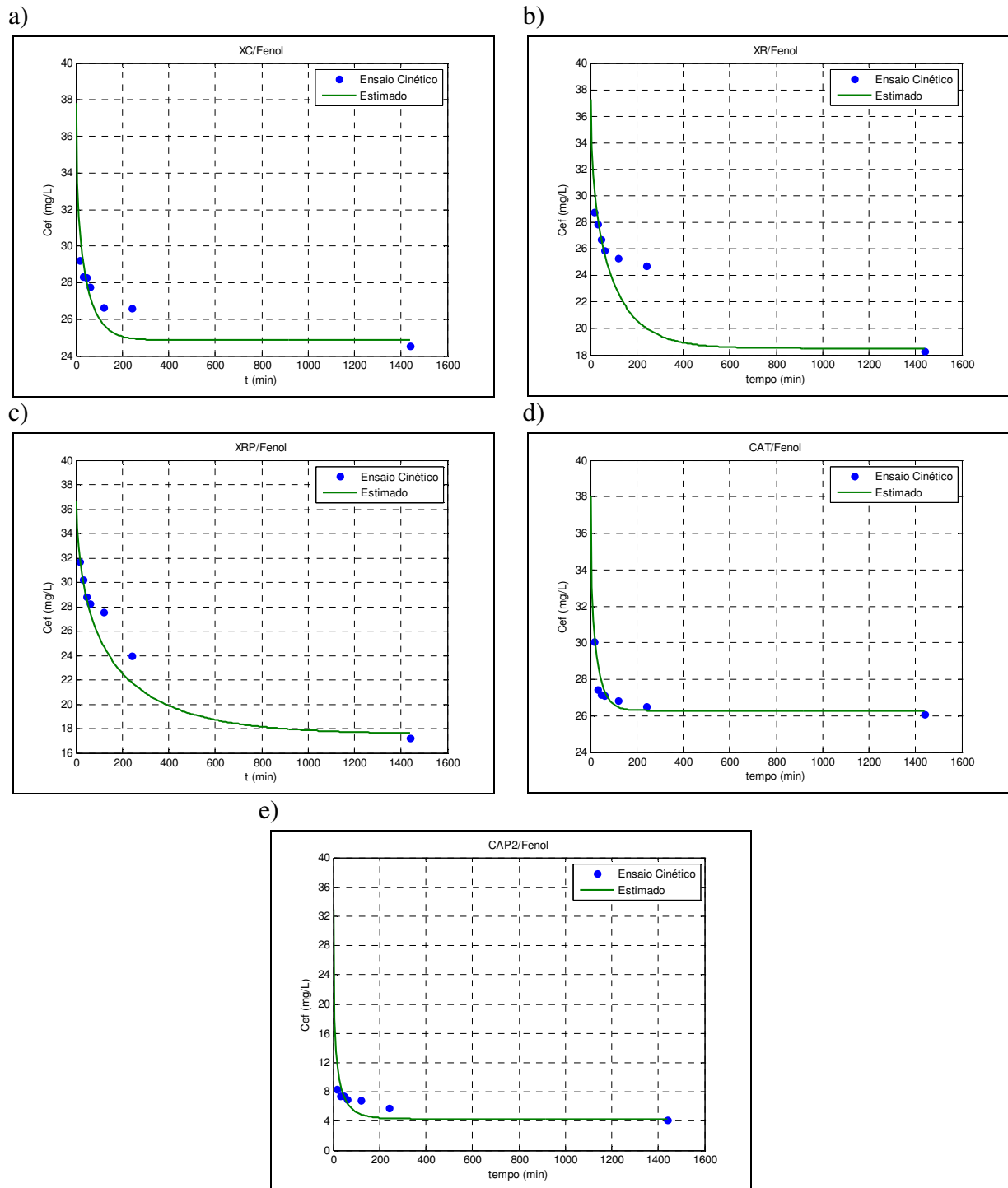


Figura 34: Ensaio 3: Estudo cinético de adsorção do efluente sintético: curva do decréscimo da concentração do fenol em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC, (b) XR, (c) XRP, (d) CAT e (e) CAP2

4.4.2 Cálculo do Coeficiente Difusional dos Adsorventes no Efluente Industrial

As Tabelas 31 e 32 apresentam os coeficiente difusionais e as constantes de adsorção (K, K', n e n') calculados para os efluentes industriais Fenólico e Petroquímico, respectivamente, de acordo com a metodologia descrita nos itens 3.8.1 e 3.8.2.

Os coeficientes de correlação, R^2 , mostrados nas Tabelas 31 e 32 demonstram que os dados foram relativamente bem representados pelos parâmetros calculados, pois além das amostras serem subprodutos industriais, o efluente neste caso é real, complexo e de difícil tratamento, principalmente o Efluente Fenólico.

A representação gráfica dos resultados apresentada nas Figuras 35 a 38 mostram os resultados simulados de acordo com a metodologia descrita no item 3.8.2.

A extrapolação de valores resultantes do uso de D_s, K' e n' , determinados a partir dos dados cinéticos de adsorção envolvendo os adsorventes de xisto e CAT, deve ser interpretadas com cautela, pois estes parâmetros, a exemplo das constantes de adsorção calculadas pela técnica da isoterma de adsorção, são válidos apenas para o intervalo de dados compreendido nos ensaios laboratoriais. Por isso, devem ser vistos como estimativas. Tais parâmetros serão utilizados nas simulações.

Dentre os valores constantes nas Tabelas 31 e 32, os valores assumidos pelo CAT e CAP2 são os que mais chamam a atenção. A explicação para o alto valor do D_s no CAT (no caso do Efluente Petroquímico em ambos os parâmetros, COT e fenóis, e apenas COT para o efluente Petroquímico) é semelhante àquele que foi sugerido ao XC e CAP no efluente sintético, além do CAT, neste caso, conseguir reduzir a concentração dos poluentes a níveis mais baixos do que os adsorventes de xisto.

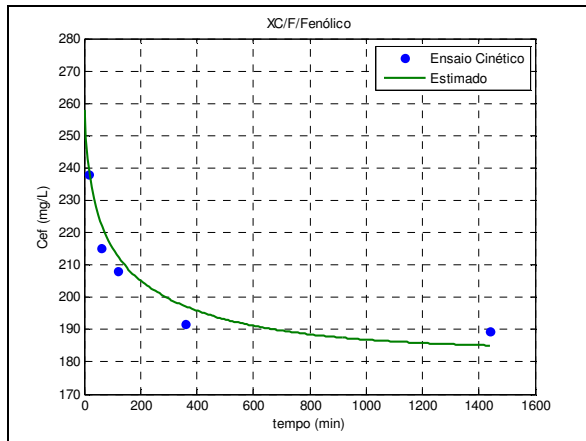
Tabela 31: Coeficientes difusionais (D_s) calculados para o efluente industrial Fenólico.

| Adsorvente | Fenóis | | | | COT | | | |
|------------|--|-------------------------------|------|-------|--|-------------------------------|------|-------|
| | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K' ($mg \cdot g^{-1}$) | n' | R^2 | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K' ($mg \cdot g^{-1}$) | n' | R^2 |
| XC | 1,21 | $6,60e^{-6}$ | 2,72 | 0,96 | 4,21 | $2,22e^{-13}$ | 4,86 | 0,93 |
| XR | 0,64 | $1,88e^{-8}$ | 3,80 | 0,79 | 2,87 | $1,32e^{-7}$ | 2,83 | 0,72 |
| XRP | 1,89 | $3,06e^{-5}$ | 2,17 | 0,73 | 0,33 | $2,22e^{-13}$ | 4,76 | 0,90 |
| CAT | 19,85 | $1,94e^{-3}$ | 1,58 | 0,86 | 27,36 | $1,31e^{-7}$ | 2,94 | 0,74 |
| Adsorvente | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K ($mg \cdot g^{-1}$) | n | R^2 | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K ($mg \cdot g^{-1}$) | n | R^2 |
| CAP2 | 0,91 | 36,72 | 0,34 | 0,75 | 0,36 | 0,03 | 1,52 | 0,43 |

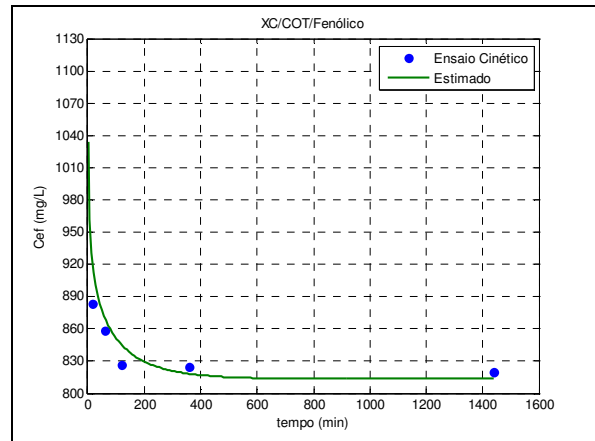
Tabela 32: Coeficientes difusionais (D_s) calculados para o efluente industrial Petroquímico.

| Adsorvente | Fenóis | | | | COT | | | |
|-------------|--|-------------------------------|------|-------|--|-------------------------------|------|-------|
| | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K' ($mg \cdot g^{-1}$) | n' | R^2 | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K' ($mg \cdot g^{-1}$) | n' | R^2 |
| XC | 0,86 | $7,05e^{-4}$ | 2,20 | 0,86 | 1,22 | 2,21 | 0,51 | 0,73 |
| XR | 1,15 | 2,96 | 0,02 | 0,92 | 0,47 | 0,02 | 1,89 | 0,68 |
| XRP | 0,45 | 0,04 | 1,05 | 0,92 | 0,55 | 2,06 | 0,55 | 0,91 |
| CAT | 0,33 | 0,04 | 1,67 | 0,90 | 5,49 | 3,78 | 0,22 | 0,92 |
| Adsorvente | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K ($mg \cdot g^{-1}$) | n | R^2 | $D_s \cdot 10^{-8}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$) | K ($mg \cdot g^{-1}$) | n | R^2 |
| CAP2 | 0,001 | 179,90 | 0,47 | 0,90 | 0,005 | 4,31 | 1,57 | 0,95 |

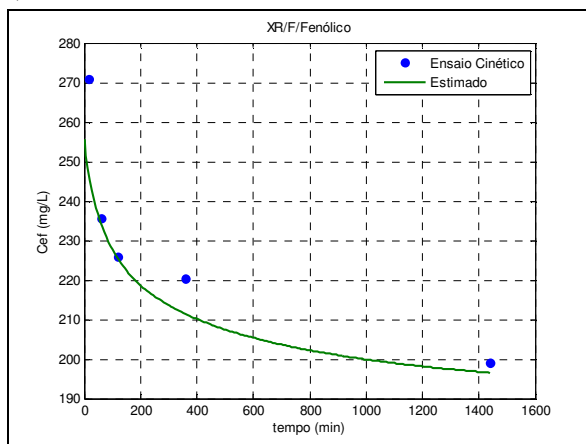
a) XC/fenóis



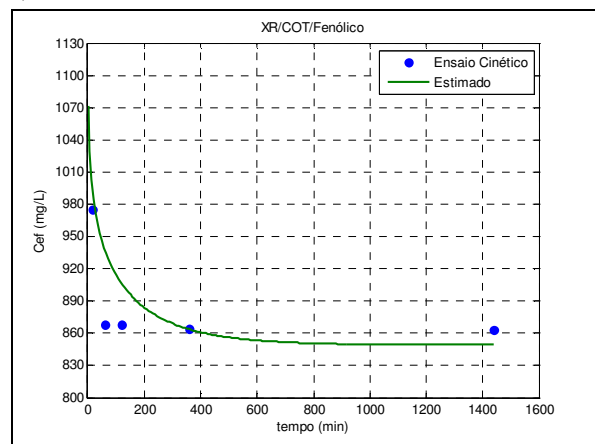
b) XC COT



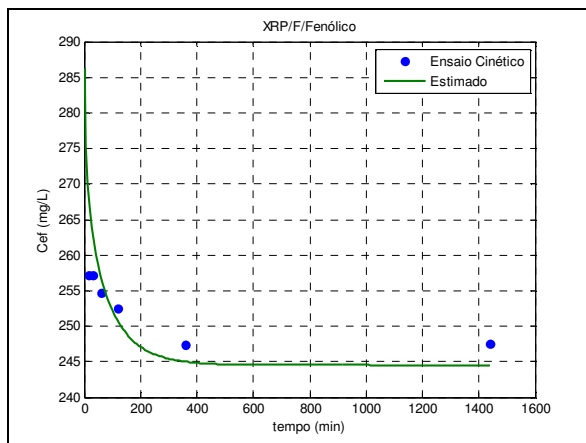
c) XR/fenóis



d) XR/COT



e) XRP/fenóis



f) XRP/ COT

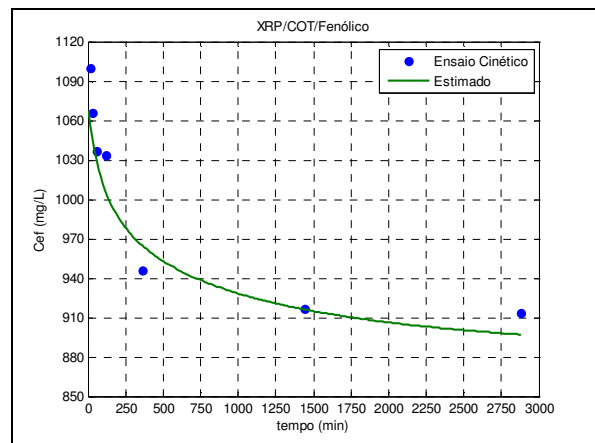
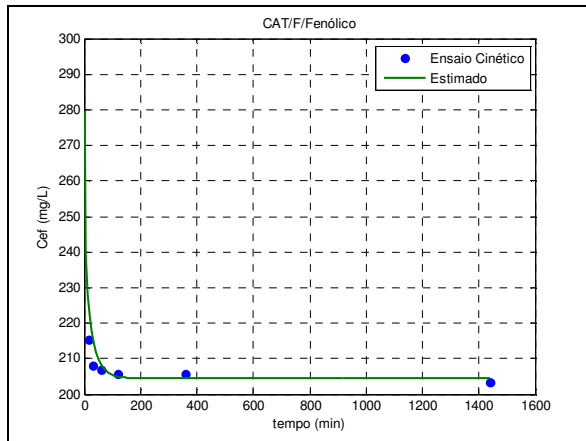
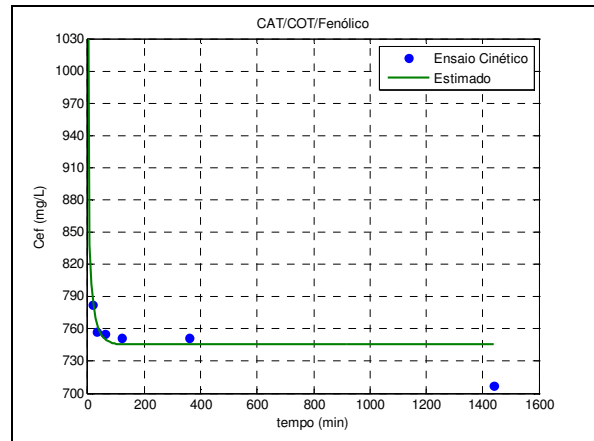


Figura 35: Ensaio 4: Estudo cinético de adsorção do efluente Fenólico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) XRP/fenóis e (f) XRP/COT.

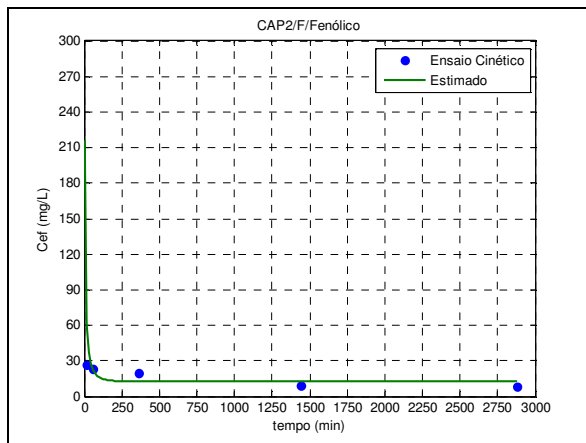
a) CAT/fenóis



b) CAT/ COT



a) CAP2/fenóis



b) CAP2/ COT

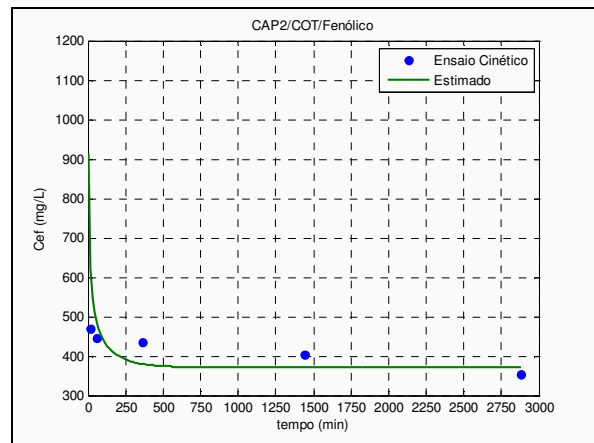
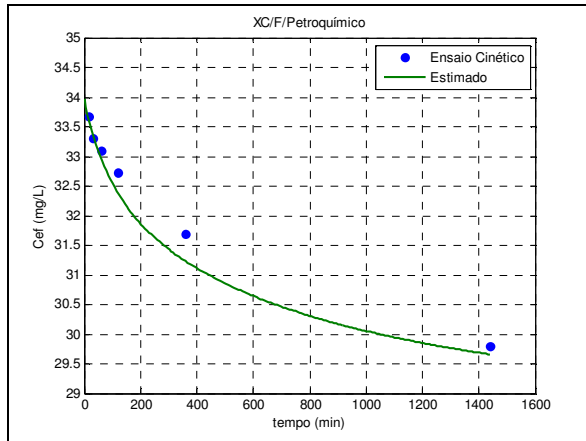
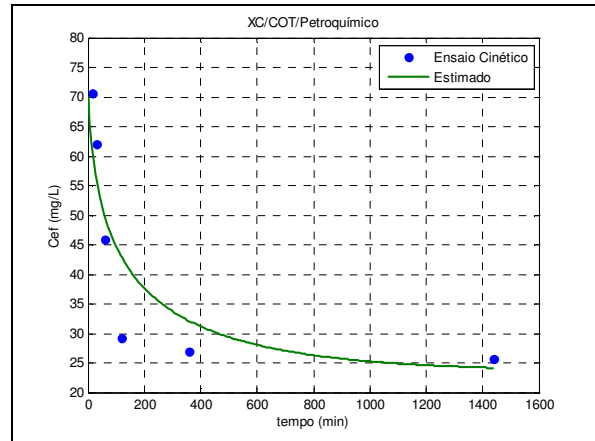


Figura 36: Ensaio 4: Estudo cinético de adsorção do efluente Fenólico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) CAT/fenol, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenol e (d) CAP2/COT.

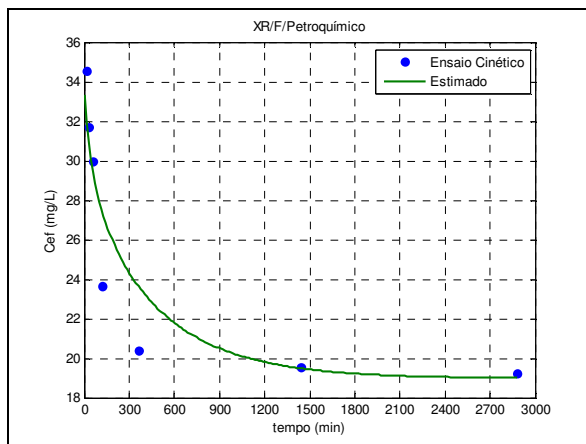
a) XC/fenóis



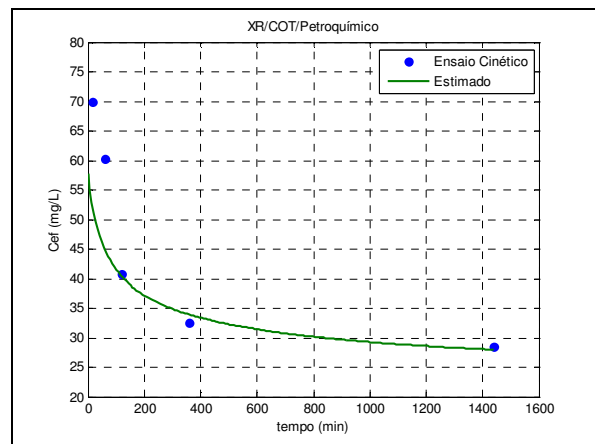
b) XC COT



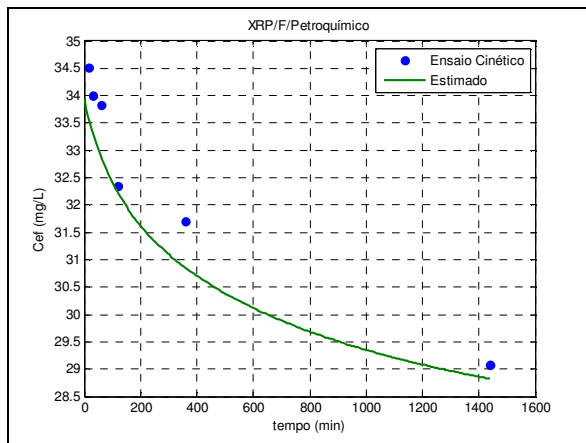
c) XR/fenóis



d) XR/COT



e) XRP/fenóis



f) XRP/ COT

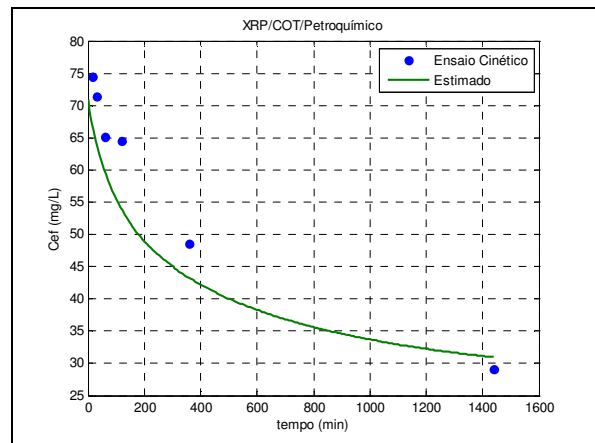
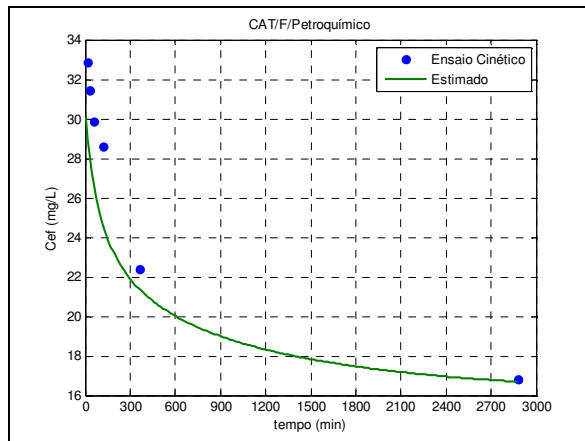
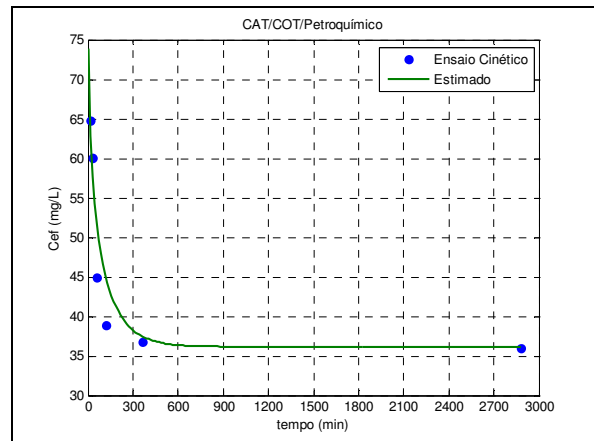


Figura 37: Ensaio 5: Estudo cinético de adsorção do efluente Petroquímico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) XRP/fenóis e (f) XRP/COT.

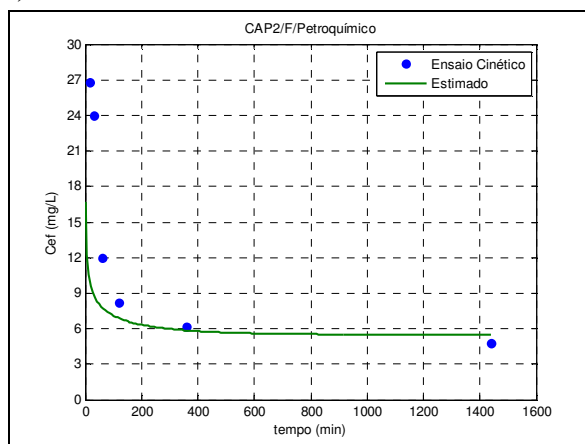
a) CAT/fenóis



b) CAT/ COT



a) CAP2/fenóis



b) CAP2/ COT

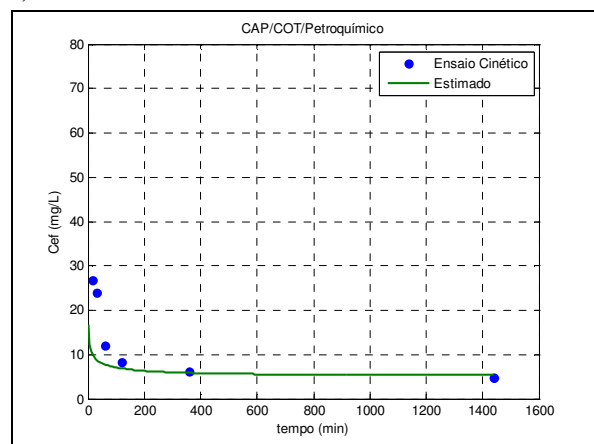


Figura 38: Ensaio 4: Estudo cinético de adsorção do efluente Petroquímico: curva do decréscimo da concentração de fenóis em relação ao tempo (real e calculado através do D_s): (a) CAT/fenóis, (b) CAT/COT, (c) CAP2/fenóis e (d) CAP2/COT.

4.5 DESENVOLVIMENTO DA FERRAMENTA COMPUTACIONAL E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

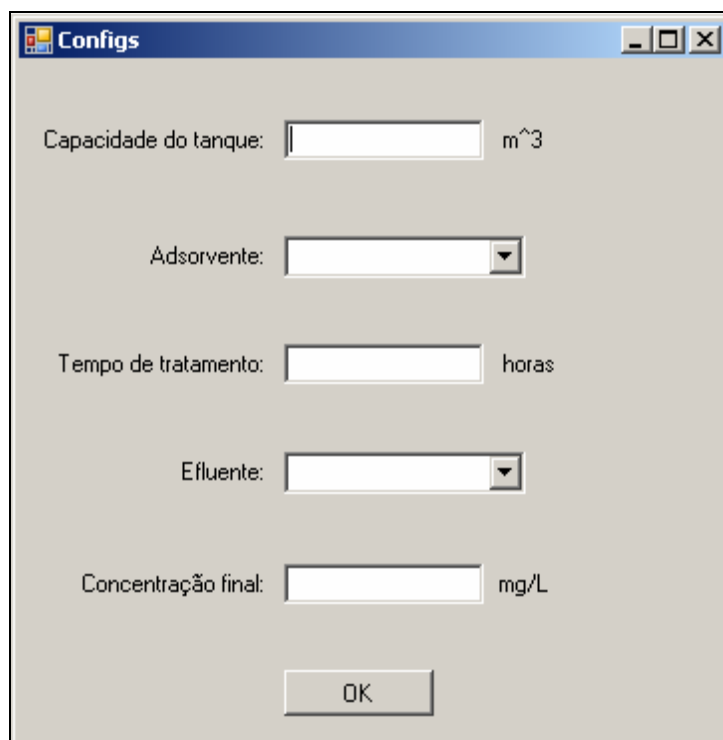
4.5.1 Desenvolvimento da Ferramenta Computacional para o Processo de Adsorção

O *software* desenvolvido de acordo com a metodologia descrita no item 3.9 permitiu simular sistemas de tratamento operando em batelada, ou seja, o tanque recebe efluente até o seu volume total e só então é adicionado o material adsorvedor para que seja realizado o tratamento por adsorção.

A ferramenta computacional desenvolvida permite a simulação de diversos cenários de concentração de efluente, vazão, tempo de tratamento e capacidade do tanque de tratamento. A seguir, são mostradas as janelas disponíveis aos usuários com breve comentário sobre a sua aplicação dentro do *software*.

O *software* inicia-se com a apresentação da tela representada na Figura 39 e destina-se a obter do usuário os parâmetros de simulação, tais como:

- **Capacidade do tanque:** É o volume, em metros cúbicos, do tanque onde será realizado o tratamento do efluente;
- **Adsorvente:** É o material adsorvedor utilizado no tratamento. São eles:
 - Carvão Ativado em Pó (CAP2);
 - Xisto Cru ou Finos de Xisto (XC);
 - Xisto Retortado (XR);
 - Xisto Retortado com Adição de Pneu (XRP);
 - Catalisador Exaurido de FCC (CAT).
- **Tempo de tratamento:** É o tempo de duração do tratamento em horas.
- **Efluente:** Tipo do efluente a ser tratado (Sintético, Fenólico ou Petroquímico).
- **Concentração final:** Concentração de poluente desejada no fim do tratamento.
-



A imagem mostra uma janela de configuração intitulada "Config". Ela contém cinco campos de entrada:

- Capacidade do tanque: campo de texto com unidade m³.
- Adsorvente: menu suspenso.
- Tempo de tratamento: campo de texto com unidade horas.
- Efluente: menu suspenso.
- Concentração final: campo de texto com unidade mg/L.

Na base da janela, há um botão "OK".

Figura 39: Tela inicial da ferramenta computacional

Ao clicar no botão “OK” a tela mostrada na Figura 40 é apresentada. Nesta tela são mostradas duas curvas definindo os perfis de vazão do efluente e a concentração do poluente: *Vazão do efluente* (metros cúbicos por hora) *versus* tempo (horas) e *Concentração do poluente* fenóis ($mg.L^{-1}$) *versus* tempo (horas) ou COT ($mg.L^{-1}$) *versus* tempo (horas).

Para ajustar tais curvas, o usuário deve clicar com o botão esquerdo do *mouse* onde desejar mudar o seu valor. O gráfico da vazão (Figura 40(a)) é ajustado como uma *step line*. Já o gráfico da concentração de fenol, ou fenóis, é ajustado seguindo uma *spline* linear (Figura 40(b)) Tais métodos de interpolação foram definidos na tentativa de uma aproximação mais realística ao processo encontrado na indústria de hidrocarbonetos. Os perfis de vazão e concentração podem ainda ser temporariamente armazenados no *software* clicando-se no botão “Salvar”. Este procedimento pode permitir, por exemplo, fazer um comparativo entre adsorventes, pois quando se pressiona o botão “Carregar” os perfis anteriormente fornecidos são novamente disponíveis para a simulação.

Quando as duas curvas de vazão e concentração de poluentes, neste caso fenol, estiverem sido ajustadas, então, com um duplo clique em qualquer região dos dois gráficos se obtém a próxima tela (Figura 41) no qual é iniciada a simulação do processo de adsorção com os parâmetros anteriormente definidos pelo usuário.

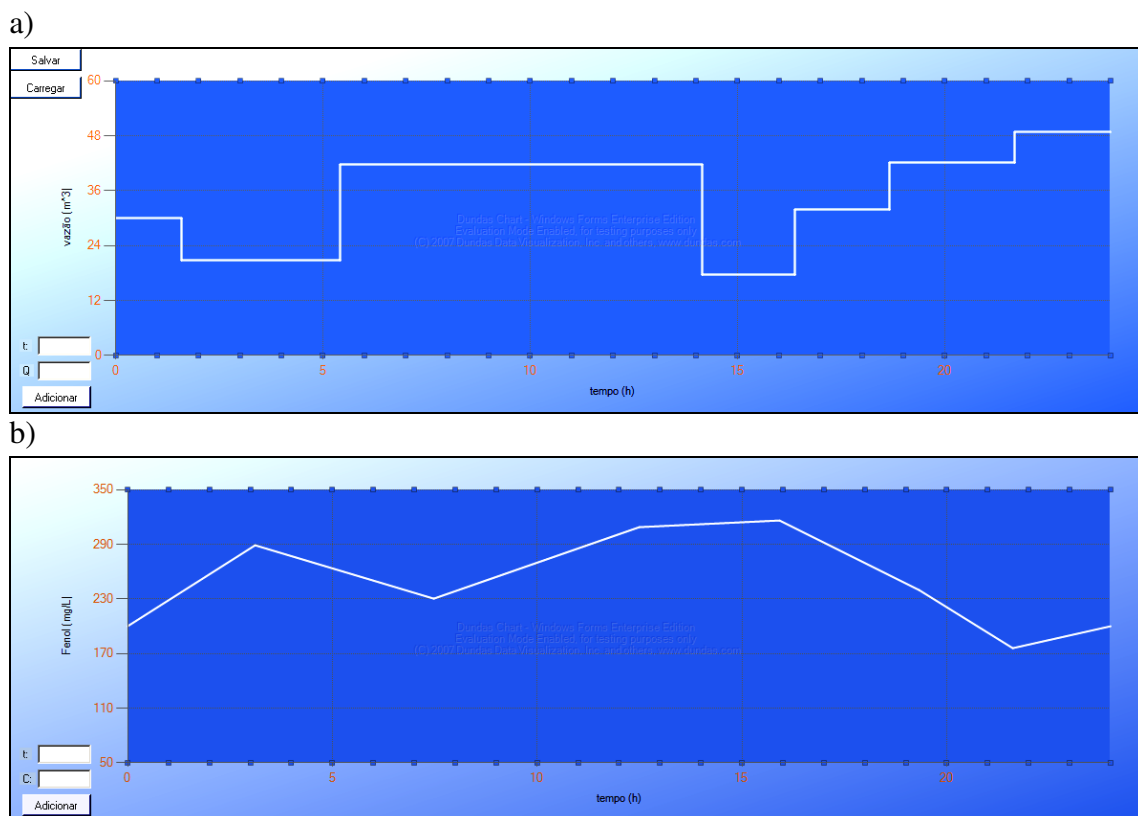


Figura 40: Tela do perfil de (a) vazão e (b) concentração do efluente

Na parte superior à esquerda da Figura 41, marcado com o símbolo ❶, estão as duas curvas previamente ajustadas, e uma linha que indica o instante atual da simulação.

Ainda na parte superior da mesma Figura 41, à direita, encontra-se a curva de decréscimo da concentração do poluente ao longo do tempo do último tanque que entrou em tratamento. Este gráfico marcado com o símbolo ❷.

Os tanques de tratamento estão na parte de baixo da Figura 41, à esquerda, indicados com o símbolo ❸. Há três possíveis cores para os tanques:

- ↪ Roxo: indica espaço vazio;
- ↪ Verde: espaço ocupado;
- ↪ Azul: tanque em tratamento.

A quantidade de material adsorvedor e a concentração do adsorvente utilizado para fazer o tratamento (dose) está abaixo, na Figura 41, à direita, simbolizados por ❹. Estes resultados são apresentados em função dos parâmetros inicialmente definidos pelo usuário.

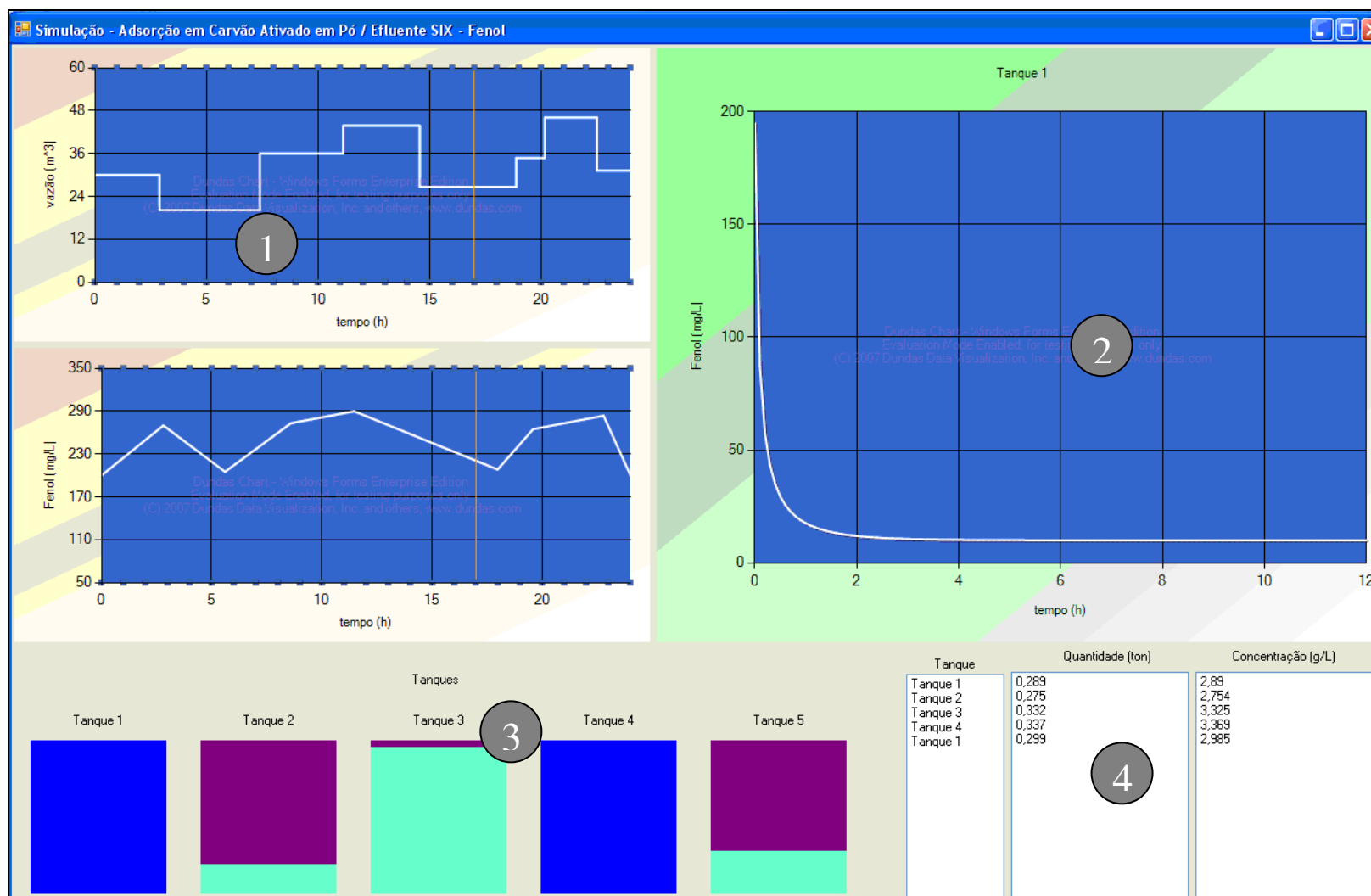


Figura 41: Tela principal da ferramenta computacional de simulação de compostos orgânicos em xisto, CAT e CAP2

A simulação acontece da seguinte maneira:

1º. No início da simulação, o evento relacionado ao tempo, representado pela linha indicadora do instante atual é incrementada, e então, o volume de efluente que deve ser adicionado ao tanque que está atualmente recebendo o efluente é calculado. Este volume (V) é calculado através da integral da curva do instante em que se iniciou (t_i) o processo de enchimento do tanque (Q) até este estar cheio (t_f) (Equação 57).

$$V = \int_{t_i}^{t_f} Q(t) \cdot dt \quad (57)$$

2º. Se a capacidade máxima do tanque foi alcançada, então se calcula a concentração média (\bar{C}) de poluente ali presente, no intervalo de tempo T em que o tanque enche, conforme a Equação 58.

$$\bar{C} = \frac{1}{T} \int_0^T C(t) \cdot dt \quad (58)$$

3º. A concentração final a ser atingida é definida pelo usuário e pode ser fixada de acordo com os padrões de descarte exigido pela resolução CONAMA nº 357 (fenol – 0,05 $mg.L^{-1}$ e COT – 10 $mg.L^{-1}$). Para isso, tomam-se como parâmetros de entrada a concentração do poluente (C_0) (fenóis totais ou COT), o tempo de tratamento (t_h) e o tipo do material adsorvente, do qual dependem os coeficientes das isotermas (K_F e n) e o difusional (D_s). Então, tem-se como única variável a ser determinada a dose de adsorvente a ser utilizada, D_{ca} , no tratamento do efluente constante no reator, conforme Equação 59.

$$C_0 - C_{ef} - D_{ca} \cdot K_F \cdot C_{ef}^n \cdot \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_i^{\infty} \frac{1}{i^2 \left(1 + \frac{D_s \cdot i^2 \cdot \pi^2 \cdot t_h}{R^2} \right)} \right] = 0 \quad (59)$$

A Equação 59 utilizada é a do sistema em bateladas (Najm *et al.*, 1991) e resolvida nesta ferramenta por métodos numéricos (Bissecante e Newton Rapson).

4°. Quando atingida a capacidade máxima do tanque, ele entra no estado “tratando”, ou seja, o adsorvente está removendo o poluente do efluente. Ele permanece nesse estado até que seja atingido o tempo de tratamento previamente definido, quando então começa a esvaziar. A curva de decréscimo da concentração é obtida novamente pela resolução da equação do modelo em bateladas, mas agora tendo como incógnita a variável C_{ef} (Concentração efluente) na Equação 59.

5°. Quando não há tanques vazios, o aplicativo aloca um novo tanque para comportar o efluente.

6°. Ao fim das 24 horas é apresentada a tela com os seguintes resultados da simulação (Figura 42):

- i. Volume total de efluente tratado;
- ii. Quantidade total de adsorvente utilizada para o tratamento;
- iii. Quantidade total de poluente removida do efluente;
- iv. Quantidade total de resíduo gerado, igual à quantidade total de adsorvente mais a de poluente.

Em termos gerais, a ferramenta computacional foi desenvolvida da maneira mais simples possível para que possa ser utilizada com facilidade principalmente por operadores de sistemas de tratamento de efluente que usem a adsorção em xisto, catalisador exaurido de FCC ou mesmo o carvão ativado em pó na remoção de compostos orgânicos.

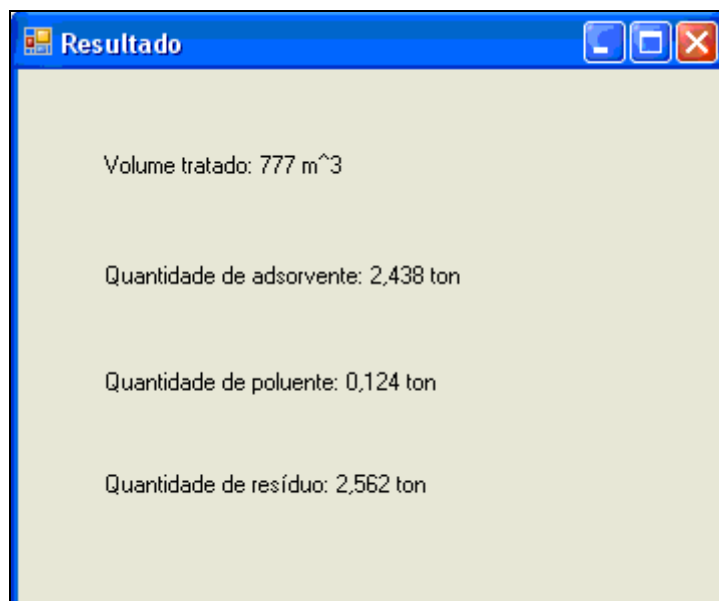


Figura 42: Tela final, com o resultado da simulação.

A ferramenta computacional, ou *software* de simulação, permite simular sistemas de tratamento operando em bateladas, ou seja, o tanque recebe efluente até o seu volume total e só então é adicionado o material adsorvedor para que seja realizado o tratamento por adsorção. Os parâmetros utilizados para a configuração do *software* foram obtidos juntos aos ensaios de adsorção cinéticos e bateladas. Um diagrama de blocos da atividade de simulação pode ser encontrado no Anexo 6.

4.5.2 Simulação do Processo de Adsorção

Os resultados da Tabela 33 mostram os dados simulados, pela ferramenta computacional desenvolvida, de acordo com os cronogramas de simulação apresentados nas Tabelas 13 e 14, item 3.9, para um horizonte de 24 horas de operação do sistema de tratamento de Efluentes. De modo geral, a ferramenta computacional mostrou-se eficiente na simulação do tratamento dos efluentes sintético e industrial utilizando os adsorventes de xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó.

Tabela 33: Resultados das simulações para os efluentes sintético e industriais: quantidade de poluente removido e adsorvente utilizado no tratamento em toneladas (t).

| Efluente | Vol. Tratado (m^3) | Conc. Inicial ($mg.L^{-1}$) | Simulação | Conc. Final ($mg.L^{-1}$) | Poluente Removido (t) | Quantidade de adsorventes utilizados (t) | | | | |
|--------------|------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------|--|--------|-----------|-----------|--------|
| | | | | | | XC | XR | XRP | CAT | CAP2 |
| Sintético | 700 | Fenol =40 | S1 | CONAMA <1 | 0,02 | 117,78 | 29,22 | 70,96 | 107,84 | 0,65 |
| | | | S2 | 20 | 0,01 | 9,81 | 6,10 | 6,59 | 11,03 | 0,10 |
| Fenólico | 815 | fenóis = 300 COT = 1100 | S3 e S4 | CONAMA <1 | 0,14 | NE | NE | NE | NE | 6,91 |
| | | | | CONAMA <10 | 0,45 | NE | NE | NE | NE | 765,70 |
| | | | | 150 | 0,07 | 31,06 | 60,65 | 72,95 | 22,25 | 0,58 |
| | | | | 550 | 0,18 | 71,94 | 44,38 | 300,17 | 20,54 | 0,66 |
| Petroquímico | 9290 | fenóis = 40 COT = 80 | S5 e S6 | CONAMA <1 | 0,12 | NE | 176,14 | 17.196,15 | 22.770,98 | 6,94 |
| | | | | CONAMA <10 | 0,25 | 141,29 | 811,54 | 212,74 | 115,20 | 7,96 |
| | | | | 20 | 0,05 | 554,95 | 82,39 | 371,85 | 76,17 | 0,84 |
| | | | | 40 | 0,14 | 41,64 | 35,21 | 63,32 | 50,41 | 0,54 |

NE: Não Eficiente para fazer o tratamento por adsorção em uma dose de até 5 kg de adsorvente por Litro do efluente.

Os resultados da Tabela 33 mostram que o CAP2 foi o único adsorvente capaz de reduzir a carga orgânica em 50% e atender para todas as simulações a resolução CONAMA 357. Os parâmetros de adsorção usados na simulação foram obtidos com as isotermas (constantes de Freundlich, K e n) e os ensaios cinéticos de adsorção, D_s , descrito no item 3.8.1.

Dentre as simulações de tratamento dos efluentes por adsorção utilizando o CAP2, destaca-se a grande quantidade de adsorvente necessária na redução da concentração de COT na simulação 3 da Tabela 33, que passou da concentração inicial de 1100mg.L^{-1} para $<10\text{mg.L}^{-1}$ (CONAMA 357) necessitando em torno de 766 toneladas de adsorvente, com dose média de 940g.L^{-1} , ou seja, para cada litro de efluente foi necessário 940 gramas de adsorvente para o atendimento da legislação em vigor. Este valor de dose foi obtido dividindo-se a quantidade de adsorvente (766 toneladas) pelo volume de efluente tratado (815m^3).

Na redução da carga orgânica dos efluentes Fenólicos e Petroquímicos, verificadas nas simulações 4 e 6, respectivamente, o CAP2 necessitou de doses de adsorvente que variaram de $0,72$ a $0,81\text{g.L}^{-1}$ na redução de fenóis e COT, respectivamente na simulação 4. Na simulação 6, efluente Petroquímico, a dose média foi de $0,09$ a $0,06\text{g.L}^{-1}$ para a redução dos mesmos parâmetros.

Os resultados de remoção atingidos pelo CAP2 mostram que este adsorvente poderia ser utilizado tanto no tratamento do efluente Fenólico quanto Petroquímico, seja para atendimento do CONAMA 357 ou para redução da carga orgânica.

Os resultados das simulações realizadas com o objetivo de atender ao CONAMA 357 são apenas indicativos do desempenho dos adsorventes em atender aos padrões de lançamento dos efluentes nos corpos receptores. No caso do efluente Fenólico, simulação 3, os adsorventes de xisto e CAT não conseguiram atingir tal objetivo, dada a grande carga orgânica deste efluente.

Na tentativa de reduzir gastos com transporte e conseqüentemente com o tratamento dos efluentes, o mais indicado seria que cada subproduto industrial fosse utilizado na própria indústria que lhe deu origem. Assim, o CAT seria usado na ETDI da REPAR e os adsorventes de xisto na ETDI da SIX.

Em relação às simulações realizadas mostradas na Tabela 33 e o desempenho geral dos adsorventes obtidos a partir dos subprodutos industriais podem ser feitas as seguintes considerações:

(a) Simulações do tratamento por adsorção do efluente sintético contendo apenas o fenol

As simulações 1 e 2 foram realizadas para o efluente sintético contendo apenas o hidroxibenzeno ou fenol. Os parâmetros utilizados foram obtidos de acordo com o item 3.8.1, com os ensaios de adsorção em bateladas e cinéticos. Tais simulações mostram que mesmo com um efluente sintético, sem qualquer tipo de interferentes, seriam necessárias grandes quantidades de xisto e CAT para adequação aos padrões de descarte em corpos receptores. Entretanto, verifica-se que houve um bom desempenho destes adsorventes na redução da carga orgânica, que neste caso é apenas composta pelo fenol.

A dose necessária para a redução de 50% do fenol na simulação 2 foi em torno de 14, 9, 9,5 e 16 $g.L^{-1}$, respectivamente para o XC, XR, XRP e CAT. Estes resultados são bem próximos dos observados nos ensaios cinéticos de adsorção conduzidos a doses de 10 $g.L^{-1}$ (item 4.4.1, Figura 32).

(b) Simulações do tratamento por adsorção do efluente industrial Fenólico

Os adsorventes de xisto e CAT não conseguiram atingir a remoção necessária imposta pelo CONAMA 357 na simulação 3 da Tabela 33, com dose máxima de até 5 $kg.L^{-1}$, o que seria impraticável em um sistema real. Isto quer dizer que mesmo adicionando até 5 kg de adsorventes de xisto ou CAT para cada Litro de efluente, a concentração efluente imposta após o processo de adsorção não é atingida, embora ficasse muito próxima (fenol: 10 a 20 $mg.L^{-1}$ e COT: 15 a 25 $mg.L^{-1}$).

A redução da carga orgânica verificada na simulação 4 para o efluente Fenólico, mostra que a quantidade de xisto e CAT a serem utilizadas são elevadas, com especial destaque ao XC e XRP na redução de COT. Isto devido à natureza dos parâmetros K' , excepcionalmente baixo, e n obtidos (XC: $K' = 2,22e^{-13} mg.g^{-1}$ e $n' = 4,86$; XRP: $K' = 2,22e^{-13} mg.g^{-1}$ e $n' = 4,76$) e o coeficiente difusional mais baixo em XRP ($0,33e^{-8} cm^2.min^{-1}$) do que em XC ($4,21e^{-8} cm^2.min^{-1}$), fazendo com que a quantidade de adsorvente seja bem superior.

Apesar de se tratar da uma redução de carga orgânica, a simulação 4 apresenta concentração de compostos fenólicos e COT consideravelmente altos, 150 e 550 $mg.L^{-1}$, respectivamente, que precisariam ser removidos por adsorção. A dose média do XC, melhor adsorvente de xisto para remoção de fenóis, ficou em torno 38 $g.L^{-1}$ e o pior desempenho,

XRP, em torno dos 90 g.L^{-1} . O XR apresentou o melhor desempenho dentre as amostras de xisto para a redução de COT, em torno dos 54 g.L^{-1} .

Dentre os resultados de redução de carga orgânica da simulação 4, mostrados na Tabela 33, o que mais chamou a atenção foi o bom desempenho do CAT, que para atingir a redução de 50% de fenóis e COT utilizou doses em média de 27 e 25 g.L^{-1} , respectivamente. A quantidade de carvão ativado em pó para esta mesma redução de carga orgânica é bem inferior quando comparada aos outros adsorventes, ficando em média de 0,72 a $0,81 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente para fenóis e COT.

(c) Simulações do tratamento por adsorção do efluente industrial Petroquímico

De acordo com as simulações realizadas com a ferramenta computacional desenvolvida, pode-se verificar que o grande volume de efluente líquido gerado em uma refinaria de petróleo inviabiliza o uso da adsorção como único método de tratamento deste efluente, justamente pela grande quantidade de resíduos gerados e o custo desta tecnologia. Por isso, a simulação 5, da Tabela 33 é apenas um guia de desempenho dos adsorventes em relação a padrões CONAMA 357, caso fosse necessário, sendo que o XC foi o único adsorvente que não atingiu a remoção de fenóis necessária ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$).

O conjunto de parâmetros obtidos de acordo com o descrito no item 3.8.2, K' , n' , e D_s , fizeram com que os resultados das quantidades de adsorventes necessárias ao tratamento por adsorção mostrassem valores altos para os adsorventes XRP (17.196,15 t) e CAT (22.770,98 toneladas) na remoção dos compostos fenólicos, verificadas na simulação 5 da Tabela 33.

Na redução da carga orgânica do efluente Petroquímico, simulação 6 da Tabela 33, o melhor desempenho observado para a redução de fenóis totais foi o CAT (76,17 toneladas e dose média de 8 g.L^{-1}) e para a redução do COT foi o XR (35,21 toneladas e dose média de $3,8 \text{ g.L}^{-1}$). Na remoção de COT, o CAT nesta simulação necessitou de 50,41 toneladas para atingir os mesmos resultados, com dose média de 5 g.L^{-1} .

A grande quantidade de adsorventes necessárias para fazer a redução de 50% da carga orgânica no efluente Petroquímico, verificadas na simulação 6 da Tabela 33, é função do grande volume de efluente líquido a ser tratado, 9.290 m^3 em 24 horas. A escolha do perfil de vazão que resultou neste volume foi baseada em possíveis perfis existentes na ETDI da REPAR.

(d) Aplicação dos adsorventes no tratamento dos efluentes industriais por adsorção

Em termos práticos, os valores apontados na simulação 2, 4 e 6 mostram que, numa possível aplicação dos adsorventes de xisto e CAT na redução de compostos orgânicos, é necessário ter também um estudo dos gastos relacionados à redução de granulometria, no caso do xisto, transportes dos subprodutos, construção de reatores, etc., pois grandes quantidades de subprodutos precisariam ser gastos no tratamento.

A quantidade de xisto retornado, por exemplo, necessária à redução de carga orgânica do efluente Fenólico numa possível aplicação industrial e de acordo com a simulação 4, é cerca de 4% da produção diária deste subproduto (1600 toneladas/dia).

O subproduto industrial XC foi o único que não conseguiu atingir o padrão CONAMA para os fenóis totais nos efluentes industriais, mesmo em grandes doses (até 5 kg.L^{-1}). Entretanto, dentre os adsorventes de xisto, foi o XC que necessitou de menor quantidade (dose de 38 g.L^{-1} perfazendo um total de 31,06 toneladas de xisto) para a redução da carga orgânica em 50% no efluente Fenólico, como pode ser visto na simulação 4 da Tabela 33. Tal resultado faz com que este adsorvente seja o mais indicado para uma possível utilização na redução da carga orgânica do efluente Fenólico. O CAT, melhor desempenho entre os adsorventes obtidos a partir dos subprodutos industriais na simulação 4, como já mencionado, é um subproduto industrial da REPAR e não está disponível no parque industrial da SIX.

O adsorvente CAT é o que potencialmente poderia ser utilizado no tratamento do efluente Petroquímico, pois além de conseguir reduzir a carga orgânica deste efluente, ele já se encontra no parque industrial.

O carvão ativado em pó comercial poderia ser utilizado tanto no tratamento do efluente Fenólico quanto Petroquímico, seja para atendimento do CONAMA 357 ou para redução da carga orgânica. Entretanto, gastos relacionados à sua aplicação devem ser melhor avaliados.

Na Tabela 34 estão os valores a serem gastos somente com a aquisição dos adsorventes para a redução da carga orgânica em 50%. O custo do CAP2 é em torno de R\$ 1,80 (um real e oitenta centavos) e os adsorventes de xisto e CAT não apresenta nenhum custo, respectivamente para a SIX e REPAR.

A utilização dos adsorventes de xisto ou CAT, de acordo com a Tabela 34, traria economia na redução da carga orgânica dos efluentes sintético e industrial, pois não apresentam custo quanto à sua aquisição. Entretanto, devem-se avaliar os gastos com a

utilização dos mesmos (redução de granulometria, transporte, etc.) devido à grande quantidade necessária destes adsorventes.

O CAP2 apresenta-se como possível de ser utilizado na redução de carga orgânica, principalmente no efluente Petroquímico devido a alta afinidade com os compostos fenólicos e orgânicos como um todo.

Tabela 34: Estimativa de custos relacionados à aquisição de adsorvente para a redução da carga orgânica dos efluentes estudados.

| Efluente | Poluente | Gastos com a compra de adsorventes (R\$) | | | | | |
|--------------|----------|--|-------------|----------|-------------|-----------|-------------|
| | | Diário | | Mensal | | Anual | |
| | | CAP2 | Xisto e CAT | CAP2 | Xisto e CAT | CAP2 | Xisto e CAT |
| Sintético | fenol | 178,2 | 0,0 | 5.346,0 | 0,0 | 65.043,0 | 0,0 |
| Fenólico | fenóis | 1.053,0 | 0,0 | 31.590,0 | 0,0 | 384.345,0 | 0,0 |
| | COT | 1189,8 | 0,0 | 35.694,0 | 0,0 | 434.277,0 | 0,0 |
| Petroquímico | fenóis | 1.504,8 | 0,0 | 45.144,0 | 0,0 | 549.252,0 | 0,0 |
| | COT | 968,4 | 0,0 | 29.052,0 | 0,0 | 353.466,0 | 0,0 |

Obs: XR e XRP sem considerar gastos com redução de granulometria

4.6 Conclusões

Com base nos resultados experimentais do Capítulo 4 nos estudo do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó e das simulações obtidas com a ferramenta computacional desenvolvida mediante modelagem matemática do processo de adsorção é possível fazer as seguintes conclusões:

(a) Caracterização química dos efluentes Fenólico e Petroquímico

- O efluente Fenólico demonstrou-se mais complexo do que o Petroquímico: carga orgânica maior (DQO e COT), maior efeito tamponante, alcalinidade elevada e teor de fenóis totais quase dez vezes superior. Entretanto, os teores encontrados para estes efluentes estão de acordo com os referenciado na literatura (Bel e Krol, 1990; Braile e Cavalcanti, 1993; Yu, 2002; Metcalf e Eddy, 2003).

(b) Caracterização dos subprodutos industriais utilizados como adsorventes

- Os adsorventes de xisto e catalisador apresentaram pH em torno de 6 e baixos índices de iodo quando comparados com o carvão ativado em pó comercial. O teor de cinzas mostrou a alta porcentagem de materiais inorgânicos presentes nos adsorventes de xisto (80 a 87%) e principalmente o CAT (98%). O carvão ativado em pó mostrou-se dentro dos padrões para adsorventes carbonosos (~100%);
- A caracterização Textural dos adsorventes mostrou que a área superficial do xisto é baixa (em torno de 0,51 a 3,36 $m^2.g^{-1}$), principalmente quando comparada às citadas na literatura (em torno de 6,10 a 65,08 $m^2.g^{-1}$) para amostras semelhantes às estudadas neste trabalho. A área superficial do CAT (148 e 155 $m^2.g^{-1}$), CAP1 (692,06 $m^2.g^{-1}$) e CAP2 (666,30 $m^2.g^{-1}$) estão de acordo com literatura já referenciado no item 4.2.2;
- Os parâmetros de Dubinin Raduskevich da caracterização textural mostram que o xisto é basicamente macroporoso. O CAT e os carvões ativados em pó possuem maior microporosidade;
- Os espectros de infravermelho e os resultados do método de Boehm mostraram que as amostras de xisto e CAT possuem basicamente os mesmos grupos químicos de superfície (grupos ácidos: Fenólicos, Lactônicos e Carboxílicos; grupos básicos), além de certa indicação de anéis aromáticos mononucleares. A exceção é a ausência de grupos básicos no CAT. O CAP2 mostra-se com grupos predominantemente básicos e fenólicos. No caso dos espectros, as intensidades das bandas se apresentam bem semelhantes nas amostras de xisto e CAT. A diferença marcante do espectro do CAP2, como era de se esperar, é a ausência das bandas de absorção características de ligações metal-oxigênio, abundante nas demais amostras;
- Os difratogramas de raios-x e as análises por fluorescência de raios-x dos adsorventes mostraram que as amostras de xisto apresentam as mesmas estruturas cristalinas: Quartzo, Pirita, Albita, Clorita e Ilita, sendo que tais minerais são característicos de argila. O CAT mostrou-se formado basicamente pela zeólita das famílias da Faujasita, sendo a sílica e alumina sua composição principal. Tais resultados, em termos gerais, são condizentes com os encontrados na literatura

(Tabela 19 do Capítulo 4, item 4.2.5). O CAP2, material amorfo, não apresentou cristalinidade sensível à técnica utilizada;

- Os resultados da análise de MEV+EDS revelaram, através das micrografias obtidas, que as amostras de xisto possuem formas cúbicas, características de Pirita (FeS_2) e placas lamelares características dos argilominerais de camada mista, como a Ilita, predominantes em xistos pirobetuminosos. O CAT apresentou grânulos de formatos esféricos e irregulares, já o CAP2 produziu micrografias características de materiais carbonosos;
- A análise de EDS realizada nas micrografias obtidas confirmou os resultados dos difratogramas, mostrando a grande presença de oxigênio (39,2 a 46,6%), silício (32,7 a 28,0%) e alumínio (8,5 a 9,8%), elementos que compõe a estrutura dos aluminossilicatos, além de outros elementos em menor proporção. O CAT apresentou certa discordância dos resultados alcançados nesta análise para o carbono (ausência) com a análise de difração (em torno de 3,1%). Tal variação se deve, possivelmente, ao fato do EDS analisar apenas uma região específica do material fornecendo um resultado apenas local. O CAP2 apresentou-se formado basicamente por carbono (100%);
- Os resultados obtidos com os ensaios de lixiviação mostraram que os adsorventes de xisto e CAT não lixiviam metais pesados. No solubilizado, os resultados mostram valores acima dos permitidos em norma: alumínio (todas as amostras de xisto e CAT), fenóis (XC e XR), manganês (XR, XR2 e XRP) e sulfato (XR2). Estes resultados possibilitaram classificar todas as amostras de xisto e CAT em RESÍDUO CLASSE II A - Não Perigoso e Não Inerte;

(c) Ensaios de adsorção bateladas com os efluentes sintéticos

- Os dados de equilíbrio dos ensaios de adsorção em bateladas envolvendo o efluente sintético e as amostras de xisto, CAT e Carvão ativado em pó mostraram a boa adequação aos modelos de Langmuir e de Freundlich;
- Os subprodutos industriais, neste trabalho estudado como material adsorvedor de baixo ou nenhum custo (XC, XR, XRP e CAT) mostram, através das capacidades máximas de adsorção (q_m e K), que tais materiais têm potencialidade de uso na adsorção de moléculas orgânicas de tamanho

semelhante aos do corante azul de metileno e azul reativo 5G e principalmente de fenol de soluções aquosas;

- O resultado dos ensaios do processo de adsorção de fenol realizado em bateladas mostrou, através das constantes de Langmuir e Freundlich, que os subprodutos industriais xisto e CAT possuem certa afinidade com o adsorvato fenol, sendo que o CAP2 apresentou a maior capacidade de adsorção. Os adsorventes podem ser assim ordenados em termos do processo de adsorção mais favorável (XC=20°C e XR, XRP e CAP2 = 40°C) e capacidade máxima de adsorção por Langmuir: CAP2>>XPR>XR>CAT>XC;
- Os cálculos termodinâmicos do processo de adsorção de fenol em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó n°2 mostraram-se concordantes com os referenciados estudos de literatura. O adsorvente XC apresentou processo de adsorção exotérmico, ou seja, a capacidade de adsorção foi prejudicada com o aumento da temperatura. Comportamento oposto ao XC pôde ser verificado nos adsorventes XR, XRP, CAT e CAP2, pois com o aumento da temperatura houve melhoria na capacidade de adsorção, indicando processo endotérmico.

(d) Ensaios de adsorção bateladas com os efluentes industriais

❖ Efluente Fenólico

- Os resultados dos ensaios de adsorção em bateladas com o Efluente Fenólico proporcionaram melhores ajustes ao modelo de Freundlich, mais adequado a superfícies heterogêneas, do que ao de Langmuir, devido a fatores relacionados com o sistema adsorvato-adsorvente, tal como discutido no item 4.3.3;
- As capacidades máximas de adsorção de fenóis totais e COT no Efluente Fenólico para os adsorventes de xisto e CAT não podem ser externados como “verdadeiras”, devido principalmente às limitações do próprio modelo de adsorção considerado (item 4.3.3.1). Esta constante, entretanto, pode ser indicativa da baixa relação existente entre os adsorventes empregados e os compostos monitorados no referido efluente;
- A porcentagem de remoção dos compostos orgânicos monitorados nos ensaios de adsorção com o Efluente Fenólico são informações mais realísticas do ponto

de vista operacional, pois o que se pretende é a utilização dos subprodutos industriais na redução da carga orgânica apresentada por este efluente. Uma dose “ótima” poderia ser empregada na remoção de parte destes compostos, reduzindo os gastos com outras etapas do tratamento;

- Os resultados que mais chamaram a atenção nos ensaios de adsorção com o Efluente Fenólico foram os obtidos com o adsorvente CAT, que proporcionou remoção significativa com o aumento de dose, chegando a atingir 57,6 e 52,7% na remoção de fenóis totais e COT, respectivamente, na dose de 66 $g.L^{-1}$. Isto revela o alto poder de remoção destes compostos pelo CAT, considerado subproduto sem valor agregado e que poderia ser utilizado na remoção de parte da carga orgânica do referido efluente;
- Em termos gerais, as amostras de xisto também se mostram capazes de reduzir a carga orgânica do efluente Fenólico, uma vez que, em caso de utilização destes materiais, elas já se encontrariam disponíveis no próprio parque industrial que gerou este efluente;
- O desempenho máximo na remoção de fenóis totais pelos adsorventes de xisto foi alcançado na aplicação das maiores doses (dose = 66 $g.L^{-1}$) e remoções de 31,4% para o XC, 29,6% para o XR, 15,7% para o XRP. Na avaliação do parâmetro COT a amostra XC não apresentou variação significativa na remoção a partir da dose 16 $g.L^{-1}$, ficando em torno de 14,8 a 19,1%. Para o XR e XRP o aumento de dose possibilitou a melhoria na remoção de COT, chegando ao máximo de 15,7, 18,3% de remoção, respectivamente, para a maior dose aplicada (66 $g.L^{-1}$);
- O CAP2, a partir da dose de 2 $g.L^{-1}$, não apresentou melhoras significativas na remoção de fenóis totais do Efluente Fenólico, que ficou em torno dos 98 a 99%. No caso do parâmetro COT, o aumento de dose possibilitou a melhoria na remoção, chegando ao máximo de 87,9% para a maior dose aplicada (30 $g.L^{-1}$).

❖ Efluente Petroquímico

- O resultado dos testes de adsorção em bateladas com o Efluente Petroquímico, a exemplo do Efluente Fenólico, mostrou que os dados de equilíbrio são mais bem representados pelo modelo de adsorção de Freundlich, sendo válidas as mesmas

discussões a respeito das relações existentes entre o “ K ” e “ n ” (discutidos no item 4.3.3.1). A capacidade máxima de adsorção dos adsorventes empregados na remoção de fenóis totais e COT no efluente Petroquímico pode ser ordenada, respectivamente, da seguinte maneira: CAP2>XR>CAT>XRP>XC e CAP2 >CAT>XR>XC>XRP;

- É possível verificar, com base nos dados da Tabela 29 e na Figura 31, que o aumento de dose implicou a remoção, não de maneira proporcional, de fenóis totais e COT para todos os adsorventes estudados, sendo que as mais altas porcentagens de remoção foram obtidas com doses de CAP2 de $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ (99,7 e 70,9% para fenóis e COT, respectivamente);
- O desempenho máximo na remoção de fenóis totais pelos adsorventes de xisto e CAT foi alcançado na aplicação das maiores doses (dose = 42 g.L^{-1}), e remoções de 51,7% para o XC, 62,2% para o XR, 72,8% para o XRP e 91,0% para o CAT.
- Em termos gerais, os adsorventes de xisto e CAT apresentaram potencialidade de aplicação na redução da carga orgânica poluidora do efluente Petroquímico. O CAT é o mais indicado para este propósito, uma vez que apresentou as maiores porcentagens de remoção, tanto de fenóis totais quanto de COT, e o fato dele estar no parque industrial que deu origem ao referido efluente;
- Os adsorventes de xisto, cujas porcentagens de remoção foram também consideráveis para o Efluente Petroquímico, seriam mais indicados ao tratamento do Efluente Fenólico, devido ao custo relacionado ao transporte dos mesmos.

(e) Modelagem matemática do processo de adsorção

- A modelagem matemática do processo de adsorção e o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor foram realizados de acordo com o modelo HSDM (Equação 30, item 2.2.2.3) e sua resolução por otimização numérica (Equação 55, item 2.2.2);
- O valor do coeficiente difusional é dependente da área superficial especificamente ativa dos adsorventes, tamanho de partículas e características do adsorvato, como por exemplo, o diâmetro da molécula;
- Os coeficientes difusionais encontrados para os efluentes sintéticos e industriais demonstraram, de modo geral, que os dados foram relativamente bem representados pelo D_s calculado com o algoritmo de otimização. Vale lembrar

que os adsorvedores foram obtidos de subprodutos industriais (XC, XR, XRP e CAT) sem qualquer tipo de tratamento, sendo muito diferentes em termos de qualidade de produtos acabados como o CAP (regularidade de poros, área superficial e outros), de acordo com Crittenden e Weber (1978) e Najm *et al.* (1991).

(f) Desenvolvimento da ferramenta computacional

- Os parâmetros de Freundlich utilizados para a simulação do tratamento dos efluentes industriais Fenólico e Petroquímico por adsorção em xisto e CAT foram obtidos junto aos ensaios cinéticos de adsorção, pois os ensaios em bateladas proporcionaram parâmetros, K e n , que não puderam ser aplicados na determinação do coeficiente difusional. Os parâmetros determinados com os ensaios cinéticos, K' e n' , devem ser vistos como válidos apenas para o intervalo considerado e demais valores apenas como estimativa;
- A ferramenta computacional foi desenvolvida da maneira mais simples possível para que possa ser utilizada com facilidade principalmente por operados de sistemas de tratamento de efluente que usem a adsorção em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó na remoção ou redução de compostos orgânicos;
- A ferramenta computacional desenvolvida permite a simulação de diferentes cenários de concentração de efluente, vazão, tempo de tratamento e capacidade do tanque de tratamento. O sistema de tratamento de efluentes simulado trabalha operando em bateladas, ou seja, o tanque recebe efluente até o seu volume total e só então é adicionado o material adsorvedor para que seja realizado o tratamento por adsorção.

(g) Simulação do tratamento por adsorção

- As simulações realizadas através da ferramenta computacional mostraram a eficiência desta na determinação da quantidade de adsorvente necessária ao tratamento por adsorção;
- Existe viabilidade do emprego dos adsorventes de xisto e CAT na redução da carga orgânica de todos os efluentes estudados;

- O tratamento unicamente por adsorção em xisto ou CAT tendo em vista a ao cumprimento da legislação em vigor (Resolução CONAMA 357) para o descarte de efluente em corpos receptores é inviável. Isto porque a quantidade de adsorvente requerida é muito elevada, além de que, no caso do efluente Fenólico, os adsorventes simplesmente não conseguiram atingir os padrões necessários;
- A alta carga orgânica do efluente Fenólico implicou grandes quantidades de adsorvente na redução dos compostos monitorados. Dentre os adsorventes de xisto, o XC apresentou o melhor resultado para redução de fenóis, com dose média de 38 g.L^{-1} , o XRP teve o pior desempenho, dose média de 90 g.L^{-1} . O XR apresentou o melhor desempenho dentre as amostras de xisto para a redução de COT, com dose média de 54 g.L^{-1} . O CAT foi o que apresentou melhores resultados dentre os subprodutos industriais empregados na redução de material orgânico, utilizando doses em média de 27 e 25 g.L^{-1} , respectivamente, para fenóis e COT;
- A grande quantidade de adsorventes necessária para fazer a redução de 50% de contaminantes no efluente Petroquímico é função do grande volume de efluente líquido a ser tratado, $9290 \text{ m}^3 \text{ .dia}^{-1}$. A escolha do perfil de vazão que resultou neste volume foi baseada em possíveis perfis existentes na ETDI da REPAR.
- O melhor desempenho na redução de fenóis totais do efluente Petroquímico foi alcançado pelo CAT (76,168 toneladas e dose média de 8 g.L^{-1}) e para a redução do COT foi o XR (35,214 toneladas e dose média de $3,8 \text{ g.L}^{-1}$). Na remoção de COT, o CAT nesta simulação apresentou 50,408 toneladas necessárias e dose média de 5 g.L^{-1} .

❖ **Aplicação dos adsorventes no tratamento por adsorção**

- A viabilidade econômica do emprego dos subprodutos na redução da carga orgânica dos efluentes industriais deve ser vista conjuntamente com aspectos relacionados à sua aplicação, tais como: redução de granulometria, no caso do xisto retornado, transportes dos subprodutos, etc., pois grandes quantidades de subprodutos precisariam ser utilizadas;
- Na tentativa de reduzir gastos com transporte, é indicado que cada subproduto industrial seja utilizado na própria indústria que lhe deu origem. Por isso, o CAT

é indicado para o tratamento do efluente Petroquímico e os adsorventes de xisto para o Fenólico. Neste último caso, é indicado o XC, pois necessitou de menor quantidade (dose de 38 g.L^{-1} perfazendo um total de 31,06 toneladas de xisto) para a redução da carga orgânica em 50%;

- O CAP2 pode ser utilizado tanto no tratamento do efluente Fenólico quanto Petroquímico, seja para atendimento do CONAMA 357 ou para redução da carga orgânica, principalmente no efluente Petroquímico, devido à alta afinidade com os compostos fenólicos e orgânicos como um todo;

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

Os adsorventes de xisto apresentam-se com estruturas cristalinas e micrografias características de argilominerais, além de área superficial macroporosa em torno de 0,51 a 3,36 $m^2.g^{-1}$. O CAT é formado basicamente por Faujasita, apresentando-se na forma de grânulos esféricos, irregulares e microporosos, com área superficial característica de materiais zeolíticos (148 a 155 $m^2.g^{-1}$). Todos os adsorventes de xisto e CAT foram classificados como resíduo Classe II A - Não Perigoso e Não Inerte, pois apresentaram no extrato solubilizado parâmetros acima dos limites aceitáveis, de acordo com a ABNT NBR 1006/2004. Os ensaios de adsorção mostram a afinidade existente entre os adsorventes e adsorvatos estudados.

O modelo matemático obtido mostrou-se adequado para representar o processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó, principalmente para os efluentes sintéticos. No caso dos efluentes industriais, a alta complexidade destes efluentes, a superfície heterogênea dos adsorventes de xisto e CAT e a diferença da capacidade de remoção alcançada nos ensaios em bateladas e cinéticos demandaram a obtenção dos parâmetros matemáticos, necessários à modelagem, a partir dos ensaios cinéticos de adsorção. Tal aproximação é válida apenas para o intervalo de concentração estudado neste ensaio, sendo que demais valores devem ser vistos como estimativas.

A ferramenta computacional desenvolvida, a partir do modelo matemático obtido e da consideração hidráulica do sistema adsorvedor (bateladas) possibilitou simulações de diferentes cenários de concentração de poluentes e de material adsorvedor. Os resultados das simulações demonstraram que existe viabilidade do emprego dos adsorventes de xisto e CAT na redução da carga orgânica de todos os efluentes estudados. Entretanto, o tratamento unicamente por adsorção empregando tais adsorventes é inviável. Isto por que a quantidade de adsorvente requerida é muito elevada ou simplesmente não conseguem atingir os padrões necessários ao descarte.

A viabilidade técnica econômica do emprego dos subprodutos industriais na redução da carga orgânica dos efluentes industriais deve ser vista conjuntamente com aspectos relacionados à sua aplicação, tais como: tamanho de reatores, área requerida, redução de granulometria, no caso do xisto retornado, transportes dos subprodutos, etc., pois grandes quantidades de subprodutos precisariam ser utilizadas. Por questões relacionadas ao custo com transporte de material, é indicado que cada subproduto industrial seja utilizado na própria

indústria que lhe deu origem. Ou seja, o CAT é indicado para o tratamento do efluente Petroquímico e os adsorventes de xisto para o Fenólico, especialmente XC e XR.

5.1 RECOMENDAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foram observados alguns aspectos relevantes e são mostrados em forma de sugestões:

(a) Adsorventes

- Os adsorventes de xisto, de acordo com dados de literatura citado neste trabalho, podem ter sua capacidade de adsorção melhorada, principalmente por ativação. Neste sentido, uma linha interessante de pesquisa é a procura de técnicas de ativação do xisto e seus subprodutos, tendo em vista a melhoria na sua área superficial, adição de grupos químicos de superfície, etc.;
- O fato das amostras de xisto (XR e XRP) ter sido obtida após o resfriamento na selagem hidráulica da retorta industrial com água de recirculação do processo pode ter comprometido boa parte da sua capacidade de adsorção, uma vez que tal água pode conter, na maioria das vezes, poluentes orgânicos. De posse desta constatação, sugere-se que a coleta destes adsorventes seja feita após a selagem hidráulica com água sem estes interferentes;
- A seleção de partículas, através da passagem pela peneira de 100 mesh, impossibilitou uma análise das amostras de xisto como um todo. Um aspecto interessante a ser analisado é o comportamento da adsorção frente a diferentes granulometrias dos adsorventes de xisto;
- O catalisador exaurido de FCC, embora se apresentasse nitidamente com partículas de diferentes granulometrias, não sofreu nenhum tipo de seleção ou pré-tratamento, a exemplo das amostras de xisto. Por isso, sugere-se um estudo do comportamento da adsorção frente a estas diferentes granulometrias apresentadas.
- A técnica de fixar a concentração da solução (efluente) e variar as massas dos adsorventes (xisto e CAT), embora embasada em normas técnicas e artigos científicos, pode ter impactado negativamente na determinação dos estados de equilíbrio e conseqüentemente na determinação dos parâmetros de adsorção, devido, provavelmente, à baixa capacidade de adsorção destes adsorventes. Sugere-se que futuros estudos sejam realizados também variando-se a

concentração da solução (diluindo-se o efluente) e mantendo fixa a dose dos adsorventes;

- Avaliar a disposição e/ou reutilização dos adsorventes após o processo de adsorção.
- Embora mostrado neste estudo que a redução da carga orgânica unicamente por adsorção, tendo em vista os padrões CONAMA 357, é inviável, o estudo em colunas de adsorção, que normalmente são empregadas na etapa de polimento do efluente, também se concretiza num estudo interessante, pois neste caso, outros fatores poderiam contribuir para melhores desempenhos do xisto e CAT, tais como granulometrias diferentes, menor carga poluidora, etc.

(b) Modelagem matemática

- A impossibilidade de determinar o coeficiente difusional para os efluentes industriais Fenólico e Petroquímico nas amostras de xisto e CAT a partir dos parâmetros K e n obtidos junto aos ensaios em bateladas, faz sugerir um procedimento analítico para a determinação de tais parâmetros. Este procedimento contaria apenas com a utilização do Jar-test da seguinte maneira:
 - A condução de vários ensaios cinéticos a diferentes doses ou a diferentes concentrações iniciais, em número tal que permita, ao final de tais experimentos cinéticos, a coleta de uma amostra que represente o estado de equilíbrio atingido. Este resultado do estado de equilíbrio então poderá ser usado na construção da isoterma de adsorção e na determinação dos parâmetros de interesse (K e n). Este procedimento, embora mais demorado pela quantidade de experimentos, fará com que diferenças de remoção nos dois sistemas possam ser reduzidos ou eliminados.

(c) Ferramenta computacional

- A sugestão mais importante é a consideração de um sistema multicomponente, ou seja, que trate da simulação conjunta do processo de adsorção de várias espécies químicas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abu-El-Sha' r, W.Y., Gharaibeh, S.H. e Mahmoud, S. **Removal of Dyes From Aqueous Solutions Using Low-Cost Sorbents made of Solid Residues from Olive-Mill Wastes (JEFT) and Solid Residues From Refined Jordanian Oil Shale.** Environmental Geology, v.39, n.10, pp. 1090-1094, 1999.
- Adamson, A.W. e Gast, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces.** John Wiley & Sons, 6th edition, New York, NY, 1997.
- Al-Asheh, S., Banat, F. e Masad, A. **Physical and Chemical Activation of Pyrolyzed Oil Shale Residue for the Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions.** Environmental Geology, v. 44, n. 3, pp. 333-342, 2003.
- Al-Asheh S, Banat F. e Masad, A. **Kinetics and Equilibrium Sorption Studies of 4-Nitrophenol on Pyrolyzed and Activated Oil Shale Residue.** Environmental Geology, v. 45, n. 8, pp. 1109-1117, 2004.
- Al-Qodah, Z. **Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash.** Water Resources, v. 34, n. 17, pp. 4295-4303, 2000.
- Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A.T. e Lafi, W.K. **Adsorption of Pesticides from Aqueous Solutions Using Oil Shale Ash.** Desalination, n.208, pp.294-305, 2007 a.
- Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A.T. e Lafi, W.K. **Two-Resistance Mass Transfer Model for the Adsorption of the Pesticide Deltamethrin Using Acid Treated Oil Shale Ash.** Adsorption, v.13, pp.73-82, 2007 b.
- Alli, S., Garforth, A.A., Harris, D.H., Rawlence, D.J. e Uemichi, Y. **Polymer Waste Recycling Over “Used” Catalysts.** Catalysts Today, v. 75, pp. 247 -255, 2002.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10004/2004. **Resíduos Sólidos – Classificação**, 2004, 63p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10005/2004. **Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos**, 2004, 16p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10006/2004. **Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos**, 2004, 3p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10007/2004. **Amostragem de Resíduos Sólidos**, 2004, 21p.
- ASTM - American Society for Testing and Materials: **Standard Terminology Relating to Activated** - ASTM 2652, 1976.
- ASTM - American Society for Testing and Materials: **Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique** – ASTM 3860, 1998.

- Baptista, A. **Avaliação do Potencial de Recuperação de Metais de Catalisadores Equilibrados através da Técnica de Remediação Eletrocinética.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, Brasil, 2005.
- Baggio, A. **Proposta para Remoção de Fenóis e Aplicação de Análises Quimiométricas no Estudo de Subproduto Líquido de Indústria Petroquímica.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil, 2007.
- Banat F. e Al-Asheh S. **Biosorption of Phenol by Chicken Feathers.** Environmental Engineering and Policy, v. 2, pp. 85-90, 2000.
- Banat F.A., Al-Bashir B, Al-Asheh S, e Hayajneh, O. **Adsorption of Phenol by Bentonite.** Environmental Pollution, v. 107, n. 3, pp. 391-398, 2000.
- Banat, F., Sameer, A.A. e Leema, A.M. **Utilization of Raw and Activated Date Pits for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions.** Chemical Engineering & Technology. V.1, nº 27, pp.80-86, 2004.
- Bansal, R.C., Donnet, J-B. e Stoechli, F. **Active Carbon.** Marcel Dekker, New York, 1988.
- Barton, S.S., Evans, M.J.B., Halliop, E. e MacDonald, J.A.F. **Acidic and Basic Sites on the Surface of Porous Carbon.** Carbon, v. 35, n. 9, pp. 1361-1366, 1997.
- Bates, R.L. e Jackson, K.A. **Glossary of Geology.** 3ª edição, American Geological Institute, Alexandria, Va, 1987.
- Bayat, B. **Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes. I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II).** Journal of Hazardous Materials, B95, pp. 251-273, 2002.
- Bell, P. F. e Krol, A. A. **Characterization of Leachates from Mine Waste Solids and Shale Ash from the Stuart Resource and Design of a Retort Water Treatment Cell.** Fuel, v. 69, n. 9, pp. 1086-1090, 1990.
- Bell P.R.F., Greenfield P.F., Corney M.W., Taylor T. e Moore A.J. **Effectiveness of Raw and Spent Shales as Adsorbents.** Proceeding: 2nd Australian Workshop on Oil Shale, Brisbane, Australia, Dec, pp. 282-287, 1984.
- Bigatão, D.M.M.M., **Síntese de Zeólitas a partir de Xisto Retornado.** Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil, 2005.
- Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J. e Świątkowski A. **The Characterization of Activated Carbons with Oxygen and Nitrogen Surface Groups.** Carbon, v. 35, n. 12, pp. 1799-1810, 1997.
- Bird, R.B. **Theory of Diffusion,** Advan. Chem. Eng., 1: 170, 1956.
- Bocris, J.O.M. e Khan, S.U. **Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach.** Plenum Press, New York, 1993.
- Bocris, J.O.M e Reddy, A.K.N. **Modern Electrochemistry.** Plenum press, New York, v. 1, 1977.

- Boehm, H.P. **Surface Oxides on Carbon and their Analysis: a Critical Assessment.** Carbon, v. 40, n. 02, pp. 145-149, 2002.
- Boehm, H.P. **Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Others Carbons.** Carbon, v. 32, n. 05, pp. 759-769, 1994.
- Braile, P.M. e Cavalcanti, J.E.W.A **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais.** CETESB, São Paulo, 1993.
- Branch, M.A., Coleman, T.F. e Li, Y. **A Subspace, Interior, and Conjugate Gradient Method for Large-Scale Bound-Constrained Minimization Problems.** SIAM Journal on Scientific Computing, vol. 21, n.1, pp.1-23, 1999.
- Brandão, P.C. Souza, T.C. Ferreira, C.A. Hori, C.E. e Romanielo, L.L. **Avaliação do Uso do Bagaço de Cana como Adsorvente de Derivados do Petróleo Contaminantes de Efluentes.** 6º EBA: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá-PR, CD do evento, 2006.
- Brunauer S., Emmett P.H. e Teller, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** Journal of the American Chemical Society, v. 60, pp. 309-319, 1938.
- Byrd, R.H., Schnabel, R.B. e Shultz, G.A. **Approximate Solution of the Trust Region Problem by Minimization over Two-Dimensional Subspaces.** Mathematical Programming, vol. 40, pp. 247-263, 1988.
- Caovilla, M. Smaniotto, A., Dallago, R.M. e Pergher., S.B.C. **Remoção de Corante azul de metileno de Soluções Aquosas empregando Argila Montmorillnita Natural e Pilarizada.** 6º EBA: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá-PR, CD do evento, 2006.
- Carbomafra. **Valor do Azul de Metileno – Métodos de Análise 03,** 1999.
- Castellan, G.W. **Fenômenos de Superfícies.** LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª edição, Rio de Janeiro, RJ, 1978.
- Castellan, G.W. **Fundamentos de Físico-Química.** LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- Caturla, J.M., Martin-Martinez, M. e Malino-Sabio, F. **Adsorption of Substituted Phenols on Activated Carbon.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 124, n. 2, pp. 528-534, 1988.
- Charlesworth, J. M. **Removal of Nitrogen Compounds from Shale Oil by Adsorption on to Acid-Treated Shale Ash.** Fuel, v. 65, n. 8, pp. 1159-1163, 1986.
- Chen, H-L., Tseng, Y-S. e Hsu, K-C. **Spent FCC Catalyst as a Pozzolanic Material for High-Performance Mortars.** Cement & Concrete Composites n. 26, pp657–664, 2004.
- Cheremisinoff, N.P. e Cheremisinoff, P.N. **Carbon Adsorption for Pollution Control.** Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.

- Cheremisinoff, N.P. e Ellerbusch, F. **Carbon Adsorption Handbook**. Ed. Ann Arbor Science, Michigan, USA, 1978, 1054p.
- Cientfuegos, F. **Fundamentos da Espectrometria de Infravermelho**. Química e derivados, n.413, pp. 40-50. 2003.
- Ciola, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora da USP, 1981.
- Claudino, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir da Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- Considine, P.E. **Tecnologia del Petróleo**. Publicaciones Marcombo, 1988.
- CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 020**, de 18 de Junho de 1986. Brasília, 1986, 13p.
- CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, de 17 de Março de 2005. Brasília, 2005, 23p.
- Conte, S.D. e deBoor C. **Elementary Numerical Anaysis**. McGraw Hill, 3rd edition, New York, NY, 1980.
- Costa, J.B. **Caracterização e Constituição do Solo**. Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa, 3^o Edição, 527p., 1985.
- Crank, J. **The Mathematics of Diffusion**. Oxford University Press, 2nd edition, Oxford, 1967.
- Crittenden, J.C. **Mathematical Modeling of Adsorber Dynamics: Single Components and Multicomponents**. Doctoral thesis. University of Michigan, Ann Arbor, 1976.
- Crittenden, J.C. e Weber, W.J. **A Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers: Model Development and Parameter Estimation**. Journal of Environmental Engineering, v. 104, n. 2, pp. 185-197, 1978 a.
- Crittenden, J.C. e Weber, W.J. **A Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers: Single Component Model Verification**. Journal of Environmental Engineering, v. 104, n. 3, pp. 433-443, 1978 b.
- Crittenden, J.C., Wong, B.W.C., Thacker, W.E., Snoeyink, V.L. e Hinrichs, R.L. **Mathematical Modeling of Sequential Loading in Fixed-Bed Adsorbers**. Journal Water Pollution Control Federation, pp. 2780-2795, November, 1980.
- Daifullah, A.E., El-Reefy, S. e Gad, H. **Adsorption of p-Nitrophenol on Inshas Incinerator Ash and on the Pyrolysis Residue of Animal Bones**. Adsorption Science and Technology, v. 15, n. 7, pp. 485-496, 1997.
- Daifullah, A.A.M. e Sirgis B.S. **Removal of Some Substituted Phenols by Activated Carbon Obtained from Agricultural Waste**. Water Resource, v. 32, n. 4, pp. 1169-1177, 1998.

- Dakyki, M. e Nemcova, I. **Aggregation o,o'-Dihydroxyazo dyes-1. Concentration, Temperature, and Solvent Effect**, Dyes and Pigments, n. 40, pp. 141-150, 1999.
- Darwish N., Halhouli K. e Al-Dhoon N. **Adsorption of Phenol from Aqueous Systems onto Spent Oil Shale**. Separation Science and Technology, v. 31, n. 5, pp. 705-714, 1996.
- Das, A. e Sharma, D.K. **Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Oxidized and Solvent-Extracted Residue Coal**. Energy Source, v. 20, n. 9, pp. 821-830, 1998.
- Davidovits, J. **Synthetic Mineral Polymer Compound of Silicoaluminates Family and Preparation Process**, US Patent 4.472.199 (18 Set 1984)
- Delgadillo, S.M., Sun-Kou, R. e Gutarra, A. **Retención de Dodecibenceno Sulfonato de Sodio Mediante Arcillas Modificadas**. 6º EBA: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá-PR, CD do evento, 2006.
- Denizli, A., Okan, G. e Ucar, M. **Dye-Affinity Microbeads for Removal of Phenols and Nitrophenols from Aquatic Systems**. Journal of Applied Polymer Science, v. 83, n. 11, pp. 2411-2418, 2002.
- Desai, B.O. Day, D.R. e Ctvrtnicek, T.E. **Logan Was Field Treatability Studies of Wastewaters from Oil Shale Retorting Processes**. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio, 1983.
- DOE - U.S. Department of Energy. **Adsorption Isotherm Special Study**. UMTRA Project Office, Albuquerque, New Mexico, 1993.
- Dutta S., Basu J.K. e Ghar, R.N. **Studies on Adsorption of p-Nitrophenol on Carred Saw-Dust**. Separation and Purification Technology, v. 21, n. 3, pp. 227-235, 2001.
- El-Nafaty, U.A. e Mann, R. **Coke Burnoff in a Typical FCC Particle Analyzed by an SEM Mapped 2-D Network Pore Structure**. Chemical Engineering Science, n. 56, pp.865-872, 2001.
- El-Sayed, Y., Bandosz, T.J., **Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 273, n. 1, pp. 64-72, 2004.
- Eligwe, C., Okolue, N., Nwambu, C. e Nwoko, C. **Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Mercury (II) e Cadmium (II) and Lead (II) on Lignite**. Chemical Engineering Technology, v. 22, n. 1, pp. 42-45, 1999.
- EPA - U.S. Environment Protection Agency. **Toxicological Review - Phenol**. In Support of Summary Information on Integrated Risk Information System (IRIS). Washington D.C. October 2000.
- EPA - U.S. Environment Protection Agency. **Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics**, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development EPA-600/8-80-023, Cincinnati, Ohio, 1980

- EPA - U.S. Environment Protection Agency. **Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. In Support of Summary Technical Resource Document. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C. April, 1992.
- Erdem, M. e Ozverdi, A. **Lead Adsorption from Aqueous Solution onto Siderite**. Separation and Purification Technology, v.42, n.3, pp. 259-264, 2005
- Escardino, A. Amoros, J.L. Moreno, A. e Sánchez A. **Utilizing the Used Catalyst from Refinery FCC Units as a Substitute for Kaolin in Formulating Ceramic Frits**. Waste Management & Research, vol. 13, pp. 569-578, 1995.
- Essington, M.E. **Adsorption of Pyridine by Combusted Oil Shale**. Environ. Geol. Water Sci. v.19, n.2, pp.83-89, 1992.
- Farmer, V.C. **The Infrared Spectra of Minerals**. Mineralogical Society, Monograph 4, 1974.
- Feltre, R.E. e Yoshinaga, S. **Físico Química**. Editora Moderna, v. 3, São Paulo, SP, 1974.
- Ferreira Filho, S.S. **Remoção de Compostos Orgânicos Causadores de Gosto e Odor em Águas de Abastecimento: Modelação Matemática e Otimização do Processo de Adsorção em Carvão Ativado em Pó para o Sistema Produtor do Guarapiranga**. Tese de Livre docência. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2001.
- Fonseca, T.T.R., Lanças, F.M.E. e Assis, L.M. **Estudos Preliminares do Uso da Borracha de Pneu para Obtenção de Óleo e Adsorventes a Base de Carvão**. SULMAT - Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville-SC, Brasil, 2004.
- Fox J.P., Jackson D.E. e Sakaji R.H. **Potential Uses of Spent Shale in the Treatment of Oil Shale Retort Water**. Proceeding 13th Oil Shale Symposium, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, pp. 311-320, 1980.
- Furimsky E. **Review of Spent Refinery Catalysts: Environment, Safety and Utilization**. Catal. Today, v. 4, n. 30, pp. 223-286, 1996.
- Gales. M.E. e Booth, R.L. **Automated 4AAP Phenolic Method**. American Water Works Association, v. 68, n. 540, 1976.
- Galvão, L.C. e Nunes, L.F. **Apostila de Cálculo Numérico**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba - PR, Brasil, 2005.
- Gharaibeh, S.H., Abu-El-Sha'r, W.Y. e Al-Kofahi, M.M. **Removal of Selected Heavy Metals from Aqueous Solutions Using a Solid by-Product from the Jordanian Oil Shale Refining**. Environmental Geology, v. 39, n. 2, pp. 113-116, 1998.
- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N. e Smith, D. **Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids**. J.Chem.Soc. v.3, pp.3973-3998, 1960.
- Glazer, A.N. e Nikaido, H. **Environmental Applications in Microbial Biotechnology**. W.H. Freeman & Co, New York, 1995.

- Gregg, S.J. e Sing, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press Inc. London, 2nd edition, 1982.
- Guerasimov, Y.A., Dreving, V., Eriominin, E., Kiseliiov, A., Lebedev, V., Panchenkov, G. e Shiliguin, A. **Curso de Química Física**. Editora Mir, Moscou, 1977.
- Guerrero-Paz, J. e Jaramillo-Vigueras, D. **Comparison of Grain Size Distributions Obtained By XRD and TEM in Milled FCC Powders**. NanoStructured Materials, Vol. 11, No. 8, pp.1195–1204, 1999.
- Guimarães, I.S., Barreto, M.C.S., Jaguaribe, E.F., Fernandes, F.L., Porfino, K.K.P. e Melo, H.V. **Efeito da Massa da Amostra sobre os Resultados do Método de Boehm**. 6^o EBA: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá-PR, CD do evento, 2006.
- Gupta, V.K. e Ali, I. **Utilisation of Bagasse Fly Ash (a Sugar Industry Waste) for the Removal of Copper and Zinc from Wastewater**. Separation and Purification Technology, v. 18, n. 2, pp. 131-140, 2000.
- Haas, A., Harding, D.A. e Nee, J.R.D. **FCC Catalysts Containing the High-Silica Faujasites EMO and EMT for Gas-Oil Cracking**. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 28, pp.325–333, 1999.
- Haberhauer, G., Rafferty, B. Strebl, F. e Gerzabek, M.H. **Comparison of the Composition of Forest Soil Litter Derived from Three Different Sites at Various Decompositional Stages using FTIR Spectroscopy**. Geoderma, v. 3, n. 83, pp. 331-342, 1998.
- Halopainen, H. **Experience of Oil Shale Combustion in Ahlistorm Pyroflow CFB – Boiler**. Oil Shale, v. 8, n. 3, pp. 194-205, 1991.
- Hill, C.G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactors Design**. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- Ichcho, S. Khouya, E. Fakhi, S. Ezzine, M. Hannache, H. Pallier, R. e Naslain, R. **Influence of the Experimental Conditions on Porosity and Structure of Adsorbents Elaborated from Moroccan Oil Shale of Timahdit by Chemical Activation**. Journal of Hazardous Materials A, v. 118, pp.45–51, 2005.
- Julien, F., Baudu, M., Mazet, M. **Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon**. Water Research, v.32, n. 11, pp. 3414-3424, 1998.
- Kahlow, S. **Pirólise de Polipropileno Pós-Consumo Visando a Obtenção de Novos Produtos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil, 2007.
- Kamenev, I. Munter, R., Pikkov, L. e Kekisheva, L. **Wastewater Treatment in Oil Shale Chemical Industry**. Oil Shale, v. 20, n. 4, pp. 443-459, 2003.
- Karaca, S., Gurses, A., Ejder, M. e Acikyildiz, M. **Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Phosphate on Dolomite**. Journal Of Colloid And Interface Science, 277 (2), P.257-263, Sep 2004

- Khraisheh, M.A.M., Al-Degs, S., Mcminn, W.A.M. **Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite**. Chemical Engineering Journal v.99, n.2, pp. 177-184, 2004
- Klug, M., Sanches, M.N.M, Laranjeira M.C.M., Fávere, V.T. Rodrigues, C.A. **Análise das Isotermas e Adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) E Zn(II) Pela N-(3,4-Dihidroxibenzil) Quitosana Empregando o Método da Regressão Não Linear**. Química Nova, v.21, nº4, 1998.
- Koprivanac, N., Kusic, H., Vujevi, D. **Influence of Iron on Degradation of Organic Dyes in Corona**. Journal of Hazardous Materials v.117, pp. 113-119. 2005.
- Kumar, K.V. e Sivanesan, S. **Sorption Isotherm for Safranin onto Rice Husk: Comparison of Linear and non-Linear Methods**. Dyes and Pigments, nº 72, pp. 130-133, 2007.
- Kumar, K.V. e Sivanesan, S. **Comparison of Linear and non-Linear Methods in Estimating the Sorption Isotherm parameters for Safranin onto Activated Carbon (Short Communication)**: Journal of Hazardous Materials, B123, pp. 288-292, 2005.
- Lambrecht, R. Barros, M.A.S.D., Cossich, E.S., Silva, E.A., Matta, G.K.L. e Stachiw R. **Adsorption of Reactive Blue 5G Dye by Activated Carbon and Shale Oil Ash**. 6º EBA: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá-PR, CD do evento, 2006.
- Lambrecht, R. **Adsorção do Corante Reativo Azul 5G em Carvão Ativado e em Xisto Retornado**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil, 2007.
- Lee, S. **Oil Shale Technology**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
- Lee, K-H., Noh, N-S, Shin, D-H e Seo, Y. **Comparison of Plastic Types for Catalytic Degradation of Waste Plastics into Liquid Product with Spent CAT Catalyst**. Polym. Degrad. and Stab., v. 78, pp. 539 -544, 2002.
- Leprince, P. **Conversion Processes**, Technip, França, 2001
- Levenspiel, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Editora Blücher, São Paulo, 2000.
- Marco, A., Esplugas, S. e Saum, G. **How and Why to Combine Chemical and Biological Processes for Wastewater Treatment**. Water Science and Technology, v. 35, n. 4, pp. 321-327, 1997.
- MATLAB Curve Fitting Toolbox 1: User's Guide**, 2007 a.
- MATLAB Optimization Toolbox 3: User's Guide**, 2007 b.
- Mckay, G. e Bino, M. **Application of two Resistance Mass Transfer Model to Adsorption Systems**. Chemical Engineering Research & Design, v. 63, n. 3, pp. 168-174, 1985.
- Metcalf e Eddy. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. McGraw-Hill, 4th edition, Boston, 2003.

- Meyers, R.A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 2nd edition, Mc.Graw Hill, 1996.
- Moreno-Castilla C. **Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials**. Carbon, v. 42, n. 1, pp. 83-94, 2004.
- Mortland, M., Shaobai, S. e Boyd, S. **Clay-Organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols**. Clays Clay Miner, v. 34, n. 5, pp. 581-585, 1986.
- Mott, C.J.B. **Clay Minerals – An Introduction**. In: Pillared Clays, R. Bursh (Editor) – Catalysis Today, 2, 199, 1988.
- Najm, I.N., Snoeyink, V.L., Suidan, M.T., Lee C.H. e Richard, Y. **Effect of Particle Size and Background Organics on the Adsorption Efficiency of PAC**. Journal American Water Works Association, v. 82, n. 1, pp. 65-72, 1990.
- Najm, I.N., Snoeyink, V.L. e Galvin, T.L. **Control Of Organic Compounds with Powdered Activated Carbon**. American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association, Denver, Colorado, 1991.
- Nakhla, G.F., Suidan, M.T., e Traegner-Duhr, U.K. **Steady-State Model for an Expanded-Bed Anaerobic GAC Reactor Operating with GAC Replacement and Treating Inhibitory Wastewaters**. Proceedings, Industrial Waste Symposium, 63rd Annual WPCF Conference, Washington, DC, pp. 222-241, 1990.
- Nevskaia, M.D., Castillejos-Lopez, E., Munoz, V. e Guerrero-Ruiz, A. **Adsorption of Aromatic Compounds from Water by Treated Carbon Materials**. Environ. Sci. Technol. Vol. 38, n.21, pp. 5786-5796, 2004.
- Ortiz, N. **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu⁺², Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺²**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil, 2000.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., García, A.I. e Morán, A. **Kinetic and Equilibrium Modelling of the Methylene Blue Removal from Solution by Adsorbent Materials Produced from Sewage Sludges**. Biochemical Engineering Journal, v. 15, pp. 59–68, 2003.
- Oumam, M., Abourriche, A., Adil, A., Hannache, H., Pailler, R., Naslain, R. Birot, M., Pillot, J-P. **Elaboration et Caracterisation d'un Nouveau Materiau Adsorbant a Partir des Schistes Bitumineux du Maroc**. *Ann. Chim.Sci.Mat*, v.28, pp.59-74, 2003.
- Pacewska, B., Wilinska, I. e Kubissa, J. **Use of Spent Catalyst from Catalytic Cracking in Fluidized Bed as a New Concrete Additive**. *Thermochimica Acta*, v. 322, pp.175-181, 1988.
- Pacewska, B., Wilinska, I. e Bukowska, M. **Hydration of Cement Slurry in the Presence of Spent Cracking Catalyst**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 60, pp. 71-78, 2000 a.
- Pacewska, B., Wilinska, I. e Bukowska, M. **Influence of Some Aggressive Media on Corrosion Resistance of Mortars with Spent Cracking Catalyst**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 60, pp. 257-264, 2000 b.

- Padula, V.T. **Boletim Tecnológico da PETROBRAS**, 11, 407, 1968.
- Padula, V.T. **Oil shale of Permian Iratí Formation, Brazil**. Bulletin American Association Petroleum Geologists, v. 53, pp. 591-602, 1969.
- Pan, S-C., Lin, C-C. e Tseng, D-H. **Reusing Sewage Sludge Ash as Adsorbent for Copper Removal from Wastewater**. Resources, Conservation and Recycling, v. 39, n. 1, pp. 79-90, 2003.
- Panday, K.K., Prasad, G. e Singh, V.N. **Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash**. Water Research, v. 19, n. 7, pp. 869-873, 1985.
- Payá, J. Monzó, J. e Borrachero, M.V. **Fluid Catalytic Cracking Residue (FC3R). An Excellent Mineral By-Product form Improving Early-Strength Development of Cements Mixtures**. Cement and Concrete Research, v. 29, pp. 1773-1779, 1999.
- Park, S-J., Kim, K-D. **Adsorption Behaviors of CO₂ and NH₃ on Chemically Surface-Treated Activated Carbons**. Journal of Colloid and Interface Science, v.212, n.1, pp.186-189, 1999.
- Pereira, H.S. e Vitti, G.C. **Efeito do Uso do Xisto em Características Químicas do Solo e Nutrição do Tomateiro**. Horticultura Brasileira, Brasília, v. 22, n. 2, pp. 317-322, 2004.
- Pergher, S. B. C. **Pilarização e Propriedades de uma Argila Paranaense Pilarizada com Polihidroxidations de Alumínio**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 1993.
- Perry, R.H. e Chilton, C.H. **Manual de Engenharia Química**. Editora Guanabara, 5ª edição, Rio de Janeiro, RJ, 1980.
- PETROBRAS. Petróleo Brasileiro S.A. Centro de Pesquisas Cnpes. Disponível em www2.petrobras.com.br/tecnologia/portugues/centro_cnpes/petrosix.stm, acessado dia 26/05/2005.
- Pianaro, S.A., Berg, E.A.T., Rodriguez, A.M., Oliveira, M.G., Melnick, V.M. e Santos, A. H. **Caracterização Tecnológica de Rejeitos Industriais de Xisto para Fabricação de Grês Vermelho**. Cerâmica Industrial, v. 10, n. 1, 2005.
- Pimentel, P.M. Silva Jr. C.N., Melo, D.M.A, Melo, M.A.F. Maldonado, G. e Henrique, D.M. **Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução**. Cerâmica vol. 52, pp.194-199, 2006.
- Porto Alegre, H.K. **Aspectos Hidrogeoquímicos em Área Reabilitada na Mineração do Xisto, em São Matheus do Sul, Paraná, Brasil**. Dissertação de mestrado. UFPR: Universidade Federal do Paraná, 1995.
- Puente, G., Klocker, C. e Sedran, U. **Conversion of Waste Plastics into Fuels Recycling Polyethylene in FCC**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 36, pp.279–285, 2002.
- Rabockai, T. **Físico Química de Superfície**. Secretaria Geral da organização dos Estados Americanos. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Washington, 1979.

- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. **Chemistry and Physics of Carbon: Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions**. Marcel Dekker, New York, v. 27, 2001.
- Regalbuto, J.R. e Robles, J. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago. 2004.
- Revista Petro & Química. v. 28, n. 263, ago. 2004. Rio de Janeiro: Valete Editora Técnica.
- Ribeiro, A.M.; Machado Jr., H.F.; Costa, D.A. e Maia, J.E.P.S. **Craqueamento Catalítico de Polímeros Residuais Utilizando Catalisadores de CAT para Obtenção de Frações Combustíveis**. II Cong. Bras. de Termod. Aplic., 2004.
- Richards, R. e Bouazza, A. Phenol Adsorption in Organo-Modified Basaltic Clay Bentonite. *Applied Clay Science*, v. 37, pp. 133-142, 2007.
- Ricou, P., Lécuyer, I. e Le Cloirec, P. **Removal of Cu²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ by Adsorption onto Fly Ash and Fly Ash/Lime Mixing**. *Water Science and Technology*, v. 39, n. 10-11, pp. 239-247, 1999.
- Rodrigues, M.G.F., Silva, M.L.P., Sebok, C.F. e Gurgel, M. **Remoção de Metal Pesado (Ni) de Efluentes sintéticos por argila**. SULMAT - Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville-SC, Brasil, 2004.
- Rodrigues, S.V. **Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Puzolánicas**. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, España, 2002.
- Roncolatto, R.E., Cardoso, M.J.B. Cerqueira, H.S. Lam, Y.L. e Schmal, M. **XPS Study of Spent FCC Catalyst Regenerated under Different Conditions**. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, pp.1148-1152, 2007.
- Roostaei, N. **Removal of Phenol from Water by Adsorption**. Master Degree. Dissertation University of Ottawa. Ottawa, Canada, 1999.
- Russel, J. B. **Química Geral**. Person Education do Brasil Editora, 2ª edição, São Paulo, 1994.
- Ruthven, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.
- Santos, P. S. **Tecnologia de Argilas – Fundamentos**. Editora da USP - Edgard Blucher Ltda, 1º Edição, volume 1, São Paulo, 340p. 1975.
- Santos, P. S. **Tecnologia de Argilas – Fundamentos**. Editora da USP - Edgard Blucher Ltda, 2º Edição, volume 3, São Paulo, 1992.
- Scouten, C.S. **Fuel Science and technology Handbook**. Marcel Dekker, New York, 1990.
- Seidel A., Tzscheuschler E., Radeke K. e Gelbin D. **Adsorption Equilibria for Aqueous Phenol and Indol Solutions on Activated Carbons**. *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 2, pp. 215-222, 1985.

- Shaw, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1975.
- Shawabkeh, R.A. **Synthesis and Characterization of Activated Carbo-Aluminosilicate Material from Oil Shale**. Microporous and Mesoporous Materials. V.75, pp. 107-114, 2004.
- Shawabkeh, R., Al-Harashsheh, A. e Al-Otoom, A. **Copper and Zinc Sorption by Treated Oil Shale Ash**. Separation and Purification Technology, v. 40, n. 3, pp. 251-257, 2004.
- Shirav, M. Robl, T.L. **Laboratory Simulation of Natural Leaching Process os Eastern USA Oil Shale**. Environmental Geology, v. 22, pp.88-89, 1993.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.L. e Morrill, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5º ed. Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, 1994.
- Sissom, L.E. e Pitts, D.R. Fenômenos de transporte Editora Guanabara S.A. Rio de janeiro-Rj, 1972.
- SIX - Industrialização do Xisto, CD Informativo, 2004.
- Skelland, A.H.P. **Diffusional Mass Transfer**. John Wiley & Sons, New York, 1974.
- Sleiko, F.L. **Adsorption Tecnology**. Marcel Decker, New York, 1985.
- Snoeyink, V. L.; Weber, W. J. **The Surface Chemistry of Active Carbon**. Environmental Science and Technology, n. 1, pp. 228-234, 1967.
- Solomons, T.G.H. **Química Orgânica**. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 6ª edição, v. 2, Rio de janeiro, RJ, 1996.
- Sontheimer, H., Crittenden, J.C. e Summer, R.S. **Activated Carbon for Water Treatment**. 2nd edition, Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle, 1988.
- Speight, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. Marcel Dekker, 3rd edition, New York, 1999.
- Speight, J.G. e Özüm, B. **Petroleum Refining Processes**. Marcel Dekker, New York, 2002.
- Srivastava, V.C., Swamt, M.M., Mall, I.D., Prasad, B. e Mishra, I.M. **Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics**. Colloids and SurfacesA: Physicochem. Eng. Aspects, 272, pp89-104, 2006.
- Stachiw, R. Centeno, T.M., Neves Jr., F. e Assis, L.M. **Estudo da Capacidade Adsorptiva de Compostos Orgânicos em Xisto**. 6º EBA: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá, CD do evento, 2006.
- Stachiw, R., Neves, Jr. F., Arruda, L.V.R. e Assis, L.M. **Modeling and Simulation of Organic Compounds Adsorption Process in Brazilian Oil Shale**. 17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17, Romênia, 2007.

- Stachiw, R., Neves, Jr. F., Arruda, L.V.R. e Assis, L.M. Valério, C.C. **Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção de Corantes e Fenol em Xisto**. XVII COBEQ: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife, Pernambuco, Brasil, *Submetido*, 2008.
- Standard Methods for the examination of water & wastewater**. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- Steihaug, T., **The Conjugate Gradient Method and Trust Regions in Large Scale Optimization**. SIAM Journal on Numerical Analysis, v. 20, pp. 626-637, 1983.
- Su, N. Fang, H-Y., Chen, Z-H e Liu, F-S. **Reuse of Waste Catalysts from Petrochemical Industries for Cement Substitution**. Cement and Concrete Research, vol. pp.1773-1783, 2000.
- Suarez, D., Menendez, J.A., Fuente, E. e Montes-Moran, M.A. **Contribution of Pyrone-type Structures to Carbon Basicity: an AB Initio Study**. Langmuir, v. 15, pp. 3897-3904, 1999.
- Texpal. **Ficha de informação de segurança de produtos químicos – FISPQ**. Revisão A, 2005.
- Thomas, W.J. e Crittenden, B. **Adsorption Technology and Design**. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1998. 270 p.
- Tütem, E., Apak, R. e Ünal, Ç.F. **Adsorptive Removal of Chlorophenols from Water by Bituminous Shale**. Water Resources, v. 32, n. 8, pp. 2315-2324, 1998.
- UNE 80-225-93. **Métodos de Ensayo de Cementos. Análisis Químico. Determinación del Dióxido de Silicio (SiO₂) Reactivo en los Cementos, en las Puzolanas y en las Cenizas Volantes**, 1993.
- United States. **An Assessment of Oil Shale Technologies**. United States. Congress. Office of Technology Assessment. Card number80-600101, 1980.
- Valle, M.L.M., Guimarães, M.J.O.C. e Sampaio, C.M.S. **Degradação de Poliolefinas Utilizando Catalisadores Zeolíticos**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, pp. 17-21, 2004.
- Viraraghavan, T. e Kapoor, A. **Adsorption of Mercury from Wastewater by Bentonite**. Applied Clay Science, v. 9, n. 31, 1994.
- Vliet B.M., Weber, W.J. e Hozumi H. **Modeling and Prediction of Specific Compound Adsorption by Activated Carbon and Synthetic Adsorbents**. Water Research, v. 14, n. 12, pp. 1719-1728, 1980.
- Von Sperling, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, DESA-UFMG, 2ª edição, v. 1, Minas Gerais, 1996.

- Weber, T.W. e Chakravorti, R.K. **Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers**. American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 20, n. 2, pp. 228-238, 1974.
- Weber Jr. W.J. **Physicochemical Processes for Water Quality Control**, Wiley Interscience, New York, 1972.
- Zamberlan, E. **Lixiviação do Xisto Retortado na Mina da UPI**. São Matheus do Sul, PR. SIX/PETROBRAS, 1980.
- Zhu S., Bell P.R.F. e Greenfield P.F. **Isotherm Studies on Sorption of Pyridine and Quinoline onto Rundle Spent Shale**. Fuel, v. 67, n. 10, pp. 1318-1320, 1988.
- Zhu S., Bell P.R.F. e Greenfield P.F. **Quinoline Adsorption onto Combusted Rundle Spent Shale in Dilute Aqueous Solution at the Natural PH 8**. Water Resources, v. 29, n. 5, pp. 1393-1400, 1995.
- Yang, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. Wiley-Interscience, New Jersey, US, 410pp, 2003.
- Yapar, S. e Yilmaz, M. **Removal of Phenol by using Montmorillonite, Clinoptilolite and Hydrotalcite**. Adsorption, v. 10, pp.287-298, 2004.
- Yu, M.M.N. **Treatment of Sour Water in a Sequencing Batch Reactor and the Effects of Shale Ash Solids**. Doctoral thesis. University of Queensland. Department of Chemical Engineering, 2002.

Anexo 1: Obtenção das isothermas de adsorção

Os procedimentos experimentais para obtenção das isothermas de adsorção consistem de um grupo de testes de equilíbrio, denominados de ensaios em batelada. Estes testes fornecem dados relacionados ao adsorvato adsorvido por unidade de peso do adsorvente em relação à quantidade de adsorvato restante na solução. Na condução destes testes, doses do adsorvente são aplicadas a uma série de recipientes contendo a solução do adsorvato (Sleiko, 1985).

Os ensaios são conduzidos em agitadores orbitais com a função de colocar em contato direto o adsorvente e o material a ser adsorvido (adsorvato). Tal equipamento permite uma agitação homogênea e evitam a estratificação da amostra.

Os dados gerados de uma isoterma de adsorção dependem da medida do adsorvato residual restante na solução. Esta concentração pode ser medida diretamente ou indiretamente.

Quando o adsorvato é medido diretamente, determina-se o constituinte específico, por exemplo, o fenol, o benzeno, etc. Quando a medida é indireta, um valor bruto é determinado para um conjunto de constituintes, por exemplo, o Carbono Orgânico Total (COT), absorvância no Ultra-Violeta, etc.

Um exemplo típico da construção de uma isoterma de adsorção é dado na Tabela A1.1 por Sleiko (1985). O teste característico em questão trata da remoção de um adsorvato (fenol) de uma solução aquosa por um adsorvente (carvão ativado).

Tabela A1.1: Dados para a construção da isoterma de adsorção

| Dose do adsorvente (m) ($g.L^{-1}$) | Fenol Remanescente (C_e) ($mg.L^{-1}$) | Fenol Removido (x) ($mg.L^{-1}$) | x/m ($mg.g^{-1}$) |
|--|---|---|--------------------------|
| 0,00 | 38,0 | ---- | --- |
| 0,10 | 28,8 | 10,1 | 101 |
| 0,20 | 21,4 | 17,5 | 88 |
| 0,57 | 11,7 | 27,2 | 47 |
| 1,00 | 7,6 | 31,3 | 31 |
| 1,60 | 5,5 | 33,4 | 21 |
| 2,55 | 3,2 | 35,7 | 14 |

Para cada dosagem de adsorvente (m), depois de estabelecido o equilíbrio entre o adsorvato e adsorvente, foi medida a quantidade de fenol remanescente C na solução, também denominada de concentração no equilíbrio. Neste caso, a concentração do fenol removido da solução aquosa (x) foi proporcional ao aumento da concentração de carvão ativado, ou seja, quanto maior a dose de carvão ativado, maior é a quantidade do fenol removido da solução.

O valor da relação x/m é calculado através da quantidade de fenol removido da solução e da dose do adsorvente utilizada. Os dados da isoterma são traçados então em um gráfico, sendo x/m na ordenada e C na abscissa (Figura A1.1).

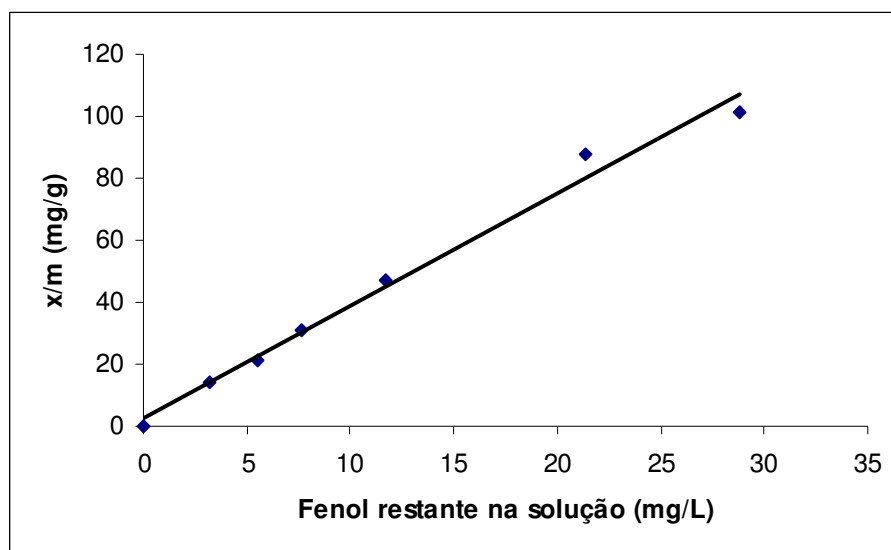


Figura A.1.1: Isoterma de adsorção do fenol

Geralmente, os resultados dos testes de adsorção são diretamente afetados quando se manipulam algumas variáveis tais como dose do adsorvente, tempo de contato entre o adsorvente e a solução contendo o adsorvato, pH (potencial hidrogeniônico) da solução e temperatura. Sendo assim esclarecidos por Sleiko (1985) e Adamson e Gast (1997):

i. Doses de adsorvente

As doses de adsorvente podem variar de acordo com os objetivos de cada projeto. Os ensaios devem ser conduzidos com doses do adsorvente e concentração do adsorvato necessárias para produzirem dados que atendam aos objetivos pretendidos pelo tratamento a ser considerado.

ii. Tempo de contato

O tempo adequado de contato do adsorvente com a solução contendo o adsorvato é essencial para que ocorra o equilíbrio entre ambos. Uma dose elevada de adsorvente em pequeno volume de solução contendo o adsorvato a ser tratado pode alcançar o equilíbrio mais rapidamente do que em baixas doses.

Normalmente 4 horas de contato com agitação vigorosa é suficiente para o sistema aproximar-se do equilíbrio, podendo variar dependendo das particularidades tanto do adsorvato quanto do adsorvente.

O efeito do tempo de contato pode ser verificado em um teste similar ao teste cinético, descrito no item 3.6. Em resumo, estes testes consistem na determinação da concentração do adsorvato na solução em intervalos de tempos definidos, até que a mesma apresente-se constante.

iii. pH da solução

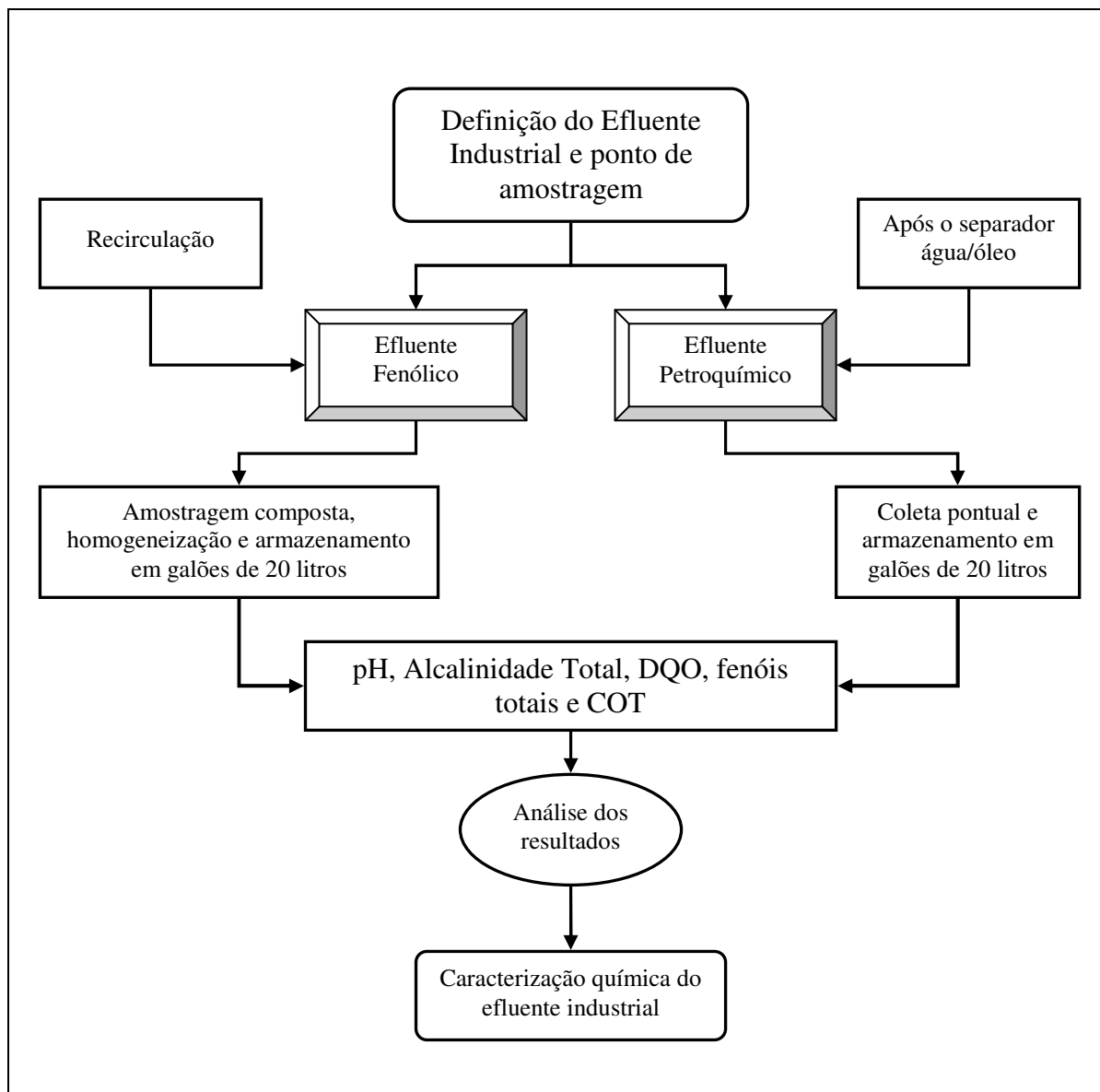
A adsorção pode ser altamente dependente do pH da solução. De um ponto de vista econômico e prático, a adsorção deve ser avaliada no pH em que normalmente encontra-se o líquido a ser tratado. Caso não se obtenham bons resultados no pH desejado, devem ser avaliados outros valores de pH.

iv. Temperatura

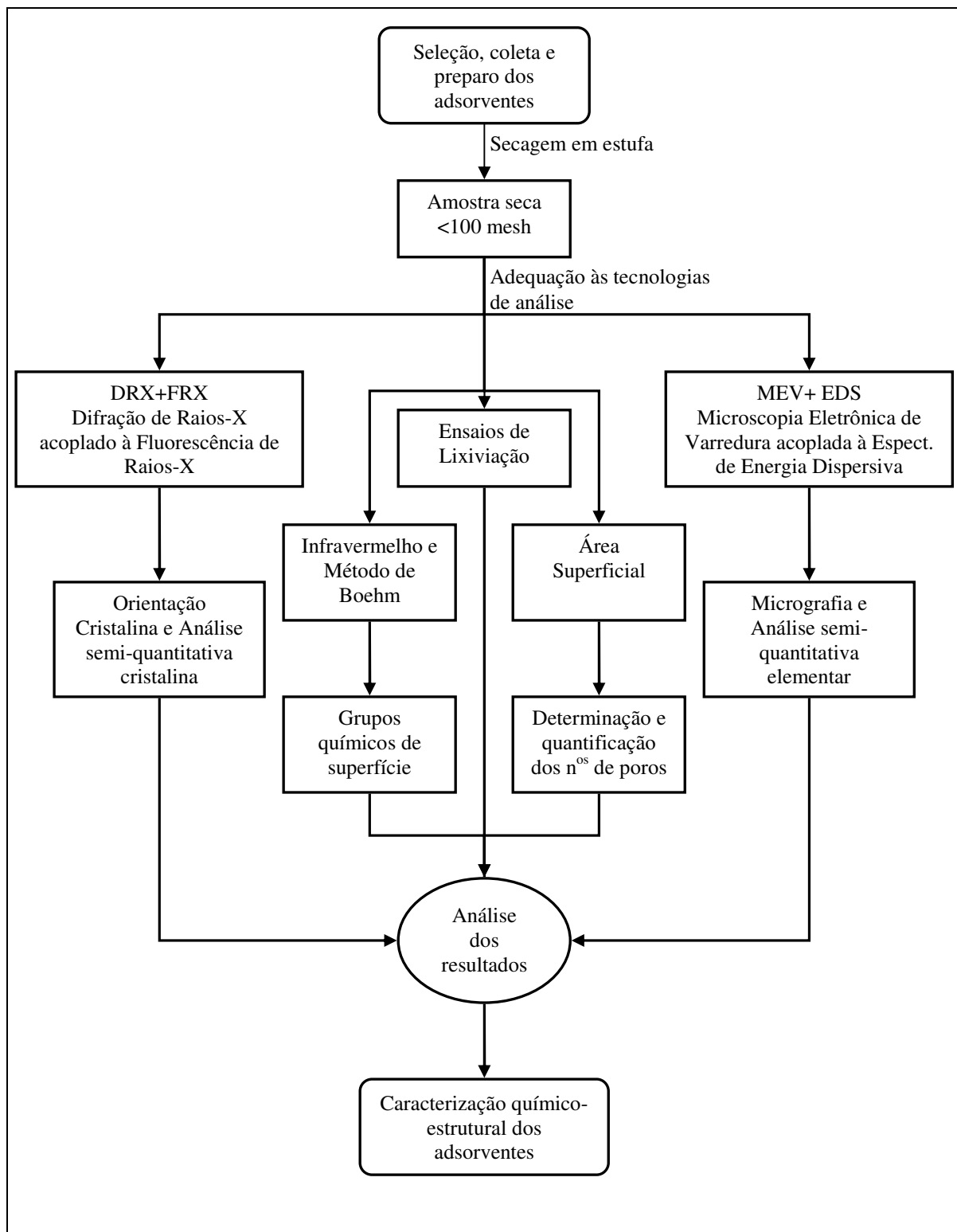
A variação da temperatura influencia diretamente no processo de adsorção. O aumento da temperatura tem, geralmente, conseqüências negativas, pois a maioria dos processos de adsorção é exotérmica, ou seja, libera calor para o meio externo. O aumento da temperatura em processos exotérmicos favorece, entre outros, a desordem do sistema (colisão entre as espécies) e a solubilidade do adsorvato. Estes fatos podem dificultar a condição de equilíbrio do sistema no processo de adsorção (Feltre e Yoshinaga, 1974).

A correta condução analítica dos experimentos tem implicações diretas para a indicação ou rejeição do processo em um possível projeto industrial. A avaliação dos resultados obtidos, através da manipulação e compreensão correta destas variáveis, bem como o grau de interferência das mesmas no processo de adsorção, deve ser bem criteriosa.

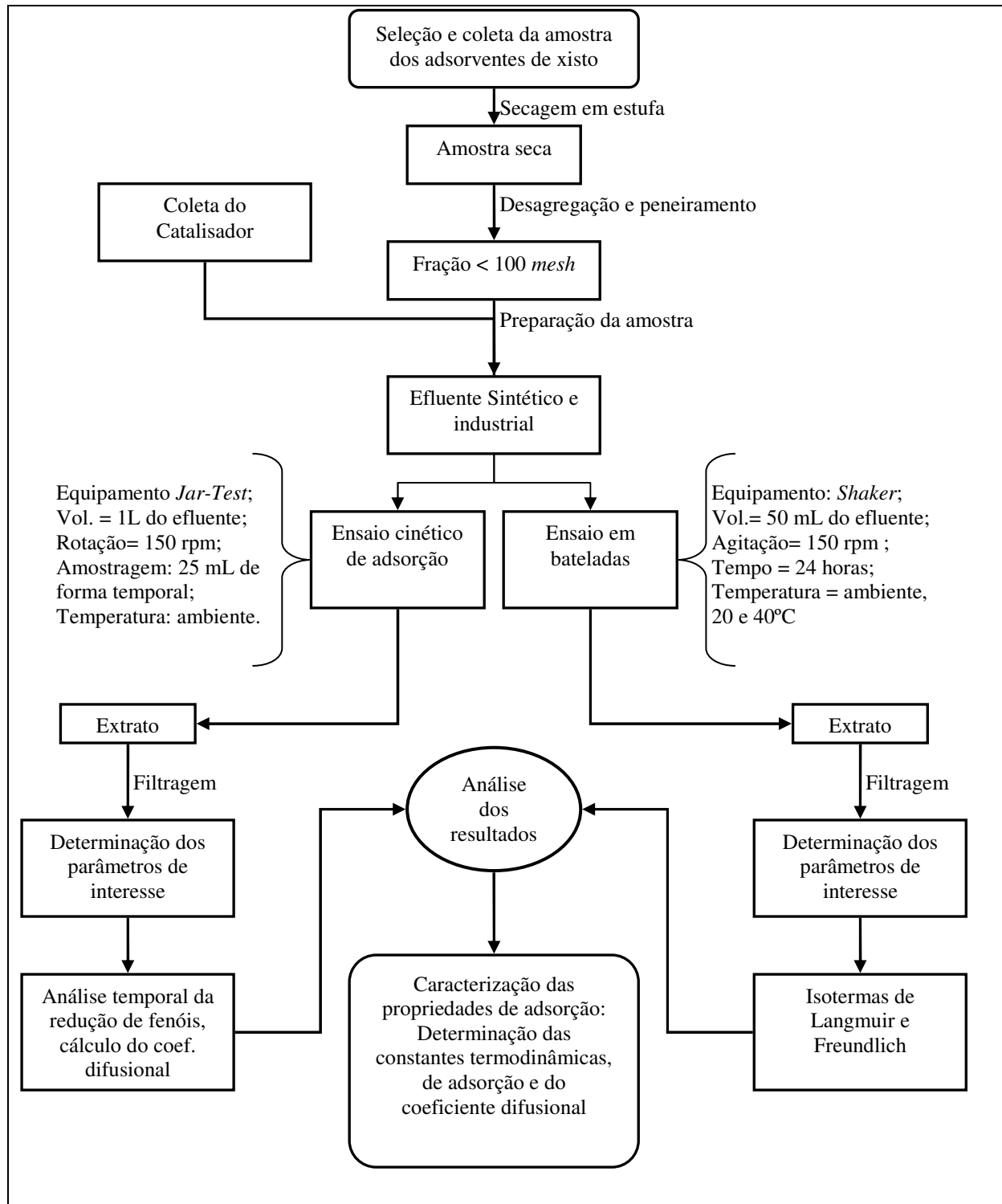
Anexo 2: Diagrama esquemático da amostragem, condicionamento e caracterização química dos efluentes industriais.



Anexo 3: Diagrama esquemático das principais análises de caracterização químico-estrutural dos adsorventes

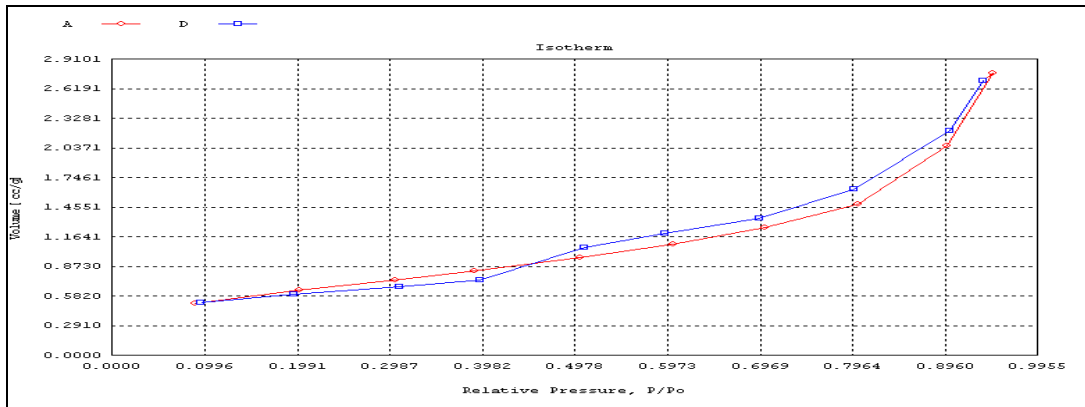


Anexo 4: Estudo das propriedades de adsorção dos adsorventes

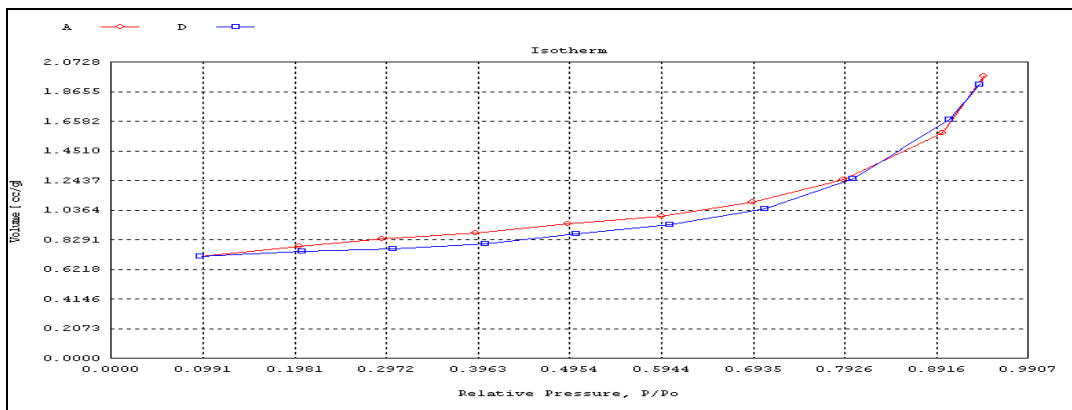


Anexo 5: Isotermas de adsorção e dessorção dos adsorventes de xisto, CAT e CAP2.

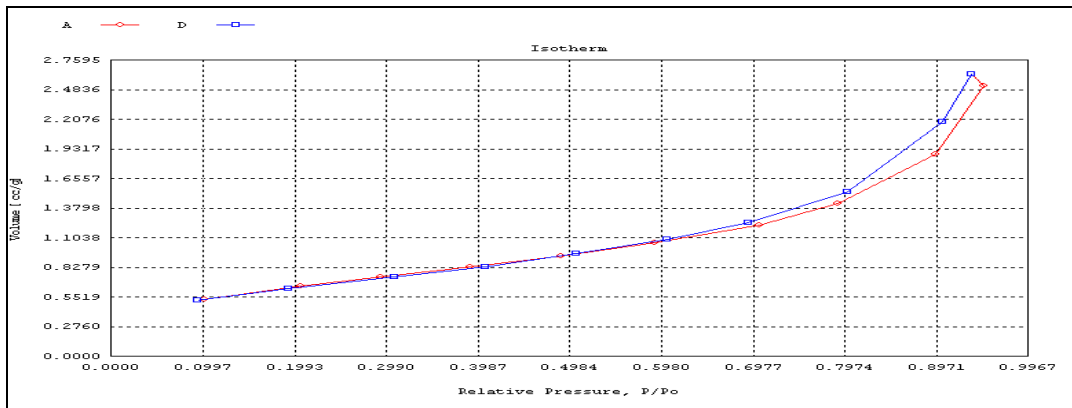
a) XC



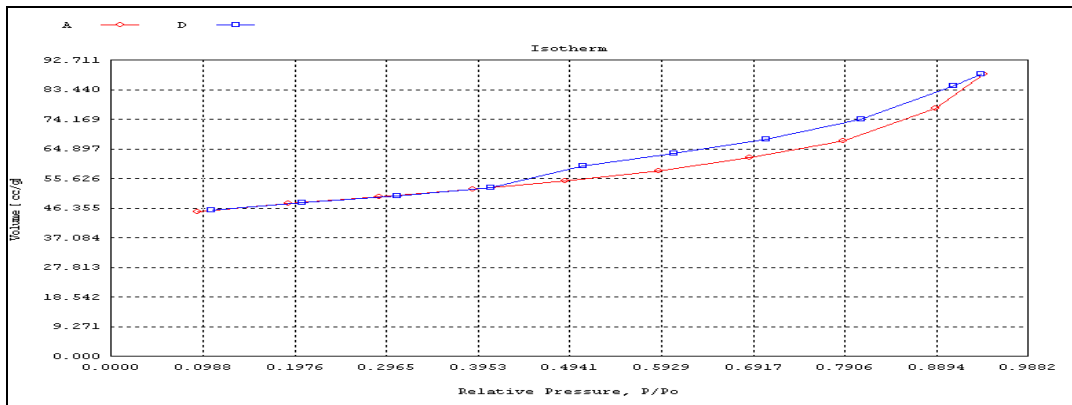
b) XR



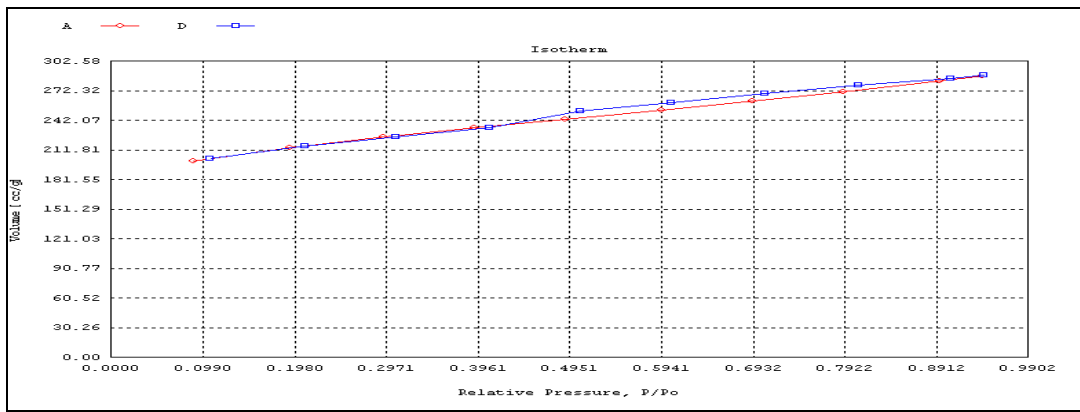
c) XRP



d) CAT



e) CAP2



Anexo 6: Diagrama de blocos da atividade de simulação

